



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL  
E MECÂNICA DE ALUMINETOS DE NÍQUEL  
SOLIDIFICADOS RAPIDAMENTE**

**MILTON SÉRGIO FERNANDES DE LIMA**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:  
Dr. Paulo Iris Ferreira**

**São Paulo  
1992**

"Os grandes homens são um colírio que  
limpa a nossa vista do egoísmo e nos  
torna capazes de ver as ações dos outros."

Emerson

DEDICO ESTE TRABALHO AO MEU AVÔ  
FRANCISCO FÉLIX FERNANDES [IN MEMORIUM]



## AGRADECIMENTOS

- ao Dr. Paulo Iris Ferreira pela orientação e amizade.  
aos meus pais pelo carinho e paciência.  
à Ana Maria do Espírito Santo pelo carinho.  
ao Dr. Nilson Dias Vieira pela infraestrutura da Divisão de Óptica Aplicada, gentilmente cedida.  
ao Luiz Galego pela orientação durante a Iniciação Científica;  
aos técnicos Nildemar, Celso, Glauson, Dileuza, pelo apoio em microscopia e metalografia.  
ao Paulo Reis pelo projeto e construção do CBMS.  
ao Gênesis pelas primeiras medidas no equipamento CBMS.  
ao Jean pela ajuda na preparação da dissertação.  
ao Ricárdo pelo auxílio em software e fotografia.  
à Ana Maria S. Andrade pela cooperação.  
às secretárias Melisa e Sueli pelo auxílio.  
ao corpo de pesquisadores do Departamento de Metalurgia Nuclear, em especial aos Drs. Waldemar A. Monteiro e Francisco Ambrózio F<sup>o</sup>, pelas colaborações durante o curso.  
aos bolsistas Ana Rodrigues, Andrea, Birgit, Claus, Evely, Fernando, Gênesis, Gregório, Hélio, Jean, Jorge (pró-forma), Lília, Magali, Marcos Duarte, Marcos Tadeu, Nicklaus, Paulete, Paulo Reis, Puig, Ricardo, Solange, pela inestimável amizade.  
à Volkswagen pelo fusca.  
ao cachorro Lucky pelos gestos de carinho.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DE ALUMINETOS  
DE NÍQUEL SOLIDIFICADOS RAPIDAMENTE

MILTON SÉRGIO FERNANDES DE LIMA

RESUMO

Os aluminetos ordenados de níquel, particularmente o  $Ni_3Al$ , vêm despontando nos últimos anos como materiais com alto potencial para inúmeras aplicações estruturais, em especial para operações à altas temperaturas.

Neste trabalho é dada uma contribuição ao estudo desses aluminetos produzidos via solidificação rápida, utilizando-se a técnica "Chill-Block Melt Spinner".

O equipamento foi projetado e construído visando produção de finas tiras de aluminetos de níquel numa ampla faixa de composições (68 - 90 % at Ni) e diferentes teores de boro (0, 200, 2000 e 4000 ppm peso).

O estudo da macro e microestrutura através de metalografia óptica (MO), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) permitiram estabelecer o modelo do procedimento de solidificação, explicar o aparecimento de contornos de domínios ordenados (CDO's) e determinar o grau de ordenação da liga.

Nota-se que o mecanismo envolvido no processo de solidificação das tiras é o crescimento dendritico.

Um diagrama de fases metaestável eutético é proposto, conforme estabelecido por Nourbakhsh e Chen [33]. O ponto onde ocorre a composição eutética, cerca de 73 % Ni, é caracterizado por mudanças no processo de ordenação dos grãos das tiras. Em composições hipo-eutéticas observa-se uma parcial ausência de contornos de domínios (CDO's), enquanto nas ligas com composições hiper-eutéticas observa-se uma distribuição bimodal de CDO's. O grau de ordenação nas ligas hipo-eutéticas é de cerca de 0,55, enquanto nas ligas hiper-eutéticas varia de 0,50, em 74,5 % Ni,

até 0,30, em 80 % Ni.

Ensaaios de tração uniaxial, à temperatura ambiente, permitiram verificar o efeito da composição sobre a resistência mecânica (limite de escoamento a 0,2 %) e ductilidade (alongamento plástico). Foi observado um máximo para o limite de escoamento e ductilidade, em teores de boro 200 e 2000 ppm peso, em cerca de 76 % em acordo com dados da literatura. As tiras contendo 4000 ppm peso B apresentam alta fragilidade devido à ocorrência de segregação de boretos para os contornos de grão.

PRODUCTION AND MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES  
CHARACTERIZATION OF NICKEL ALUMINIDES OBTAINED BY  
RAPID SOLIDIFICATION

MILTON SÉRGIO FERNANDES DE LIMA

ABSTRACT

Ordered nickel aluminides, particularly  $Ni_3Al$ , are appearing as potential materials for several structural applications at high temperatures. This work is a contribution to the study of these aluminides obtained by rapid solidification using the Chill-Block Melt Spinning Technique (CBMS).

A CBMS equipment was designed and built for production of thin ribbons of nickel aluminides at normal atmosphere, under cooling rates of the order of  $10^5$  K/s.

Nickel Aluminide ribbons with nickel compositions ranging from 68 to 90 at % Ni containing small amounts of boron (0, 200, 2000 and 4000 wt ppm) were fabricated. The microstructure of the as solidified alloys were investigated using optical metallography, X-ray diffraction and scanning and transmission electron microscopy. The results obtained from these as cast ribbons were used to identify the phases present, to determine the degree of long range order, as well as, the occurrence of anti-phase domains, to get knowledge on the solidification mechanisms involved.

The results obtained can be explained in terms of a metaestable eutectic diagram as proposed by Nourbaksh and Chen. The eutectic point, close to 73 at %, is characterized by a change in the ordering behaviour of the  $\gamma$  phase. For hypoeutectic compositions, a partial absence of anti-phase boundaries is observed, while for the hypereutectic compositions the presence of a bimodal distribution of ordered domains is verified. The value of the long range order parameter "S" was determined to be

equal to  $S = 0.55$  for the hypoeutectic alloys, while for the hypereutectic alloys it varies from  $S = 0.50$ , at 74.5 at % Ni, to  $S = 0.30$  at 80.0 at % Ni.

The effect of ribbon composition on the 0,2 % offset yield strength and ductility were investigated using uniaxial tensile tests performed at room temperature. A maximum value is observed for 0,2 % offset yield strength and ductility for ribbons composition close to 76 at % Ni. The increase in the boron content of the ribbons from 200 to 2000 wt ppm leads to improved strength with no noticeable effect on ductility. Ribbons containing 4000 wt ppm B are very brittle due to the precipitation of borides at grain boundaries.

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| I - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO E OBJETIVOS.....  | 01 |
| I.1 - SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA.....  | 01 |
| I.1.1 - TÉCNICAS DE SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA.....  | 07 |
| I.1.2 - A TÉCNICA "MELT SPINNING".....   | 08 |
| I.1.3 - VARIÁVEIS DO PROCESSO.....   | 11 |
| I.2 - ALUMINETOS ORDENADOS DE NÍQUEL.....  | 20 |
| I.2.1 - FASES PRESENTES NA FAIXA DE COMPOSIÇÕES<br>ENTRE 68 E 90 % AT Ni.....                                | 21 |
| I.2.2 - ORDEM-DESORDEM NAS LIGAS METÁLICAS.....  | 24 |
| I.2.3 - MICROESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DO<br>Ni <sub>3</sub> Al PURO SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE.....  | 28 |
| I.2.4 - MICROESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DO<br>Ni <sub>3</sub> Al DOPADO SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE.... | 33 |
| I.3 - RESUMO COMPARATIVO ENTRE OS AUTORES.....   | 40 |
| I.4 - OBJETIVOS.....   | 42 |
| II - MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 43 |
| II.1 - O EQUIPAMENTO "MELT SPINNER".....   | 43 |
| II.2 - PRODUÇÃO DE TIRAS SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE.....  | 49 |
| II.2.1 - TESTES PRELIMINARES.....  | 49 |
| II.2.2 - ELABORAÇÃO DAS TIRAS DE ALUMINETOS DE<br>NÍQUEL.....  | 50 |
| II.3 - TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....  | 58 |
| II.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....  | 58 |

|  |     |
|--|-----|
| II.3.2 - METALOGRAFIA ÓPTICA.....  | 62  |
| II.3.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO...  | 62  |
| II.3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....  | 62  |
| II.3.5 - MICROSSONDA ELETRÔNICA.....   | 63  |
| II.3.6 - ESPECTROSCOPIA DE PLASMA.....   | 64  |
| II.4 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....  | 65  |
| III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....  | 67  |
| III.1 - MACROESTRUTURA E SUPERFÍCIE DAS TIRAS.....   | 67  |
| III.2 - MODELO DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO DA TIRA....  | 70  |
| III.3 - ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....   | 73  |
| III.3.1 - DESCRIÇÃO DAS MICROESTRUTURAS.....   | 73  |
| III.3.2 - COMENTÁRIOS E DISCUSSÃO.....   | 93  |
| III.4 - RESUMO DAS OBSERVAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE FASES<br>PRESENTES (CORTE ISOTÉRMICO DO DIAGRAMA<br>METAESTÁVEL)..... | 98  |
| III.5 - ESTUDO DA ORDENAÇÃO NO Ni <sub>3</sub> Al.....   | 99  |
| III.6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS.....  | 102 |
| III.5.1 - DESCRIÇÃO DOS RESULTADOS.....  | 102 |
| III.5.2 - COMENTÁRIOS E DISCUSSÃO.....   | 102 |
| III.7 - ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DAS TIRAS..   | 104 |
| CONCLUSÕES.....  | 110 |
| SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....  | 113 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 114 |

## I - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO E OBJETIVOS

### I.1 - SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA

Impulsionados por curiosidade científica Pol Duwez e colaboradores [1] iniciaram, entre 1959 e 1960, o estudo da influência das altas taxas de resfriamento em metais fundidos durante sua solidificação, no Laboratório de Engenharia de Keck do Instituto de Tecnologia da Califórnia, em Pasadena, EUA. Após tentativas infrutíferas, o grupo conseguiu produzir alguns miligramas de metal resfriado rapidamente através da técnica "gun", a uma taxa de resfriamento estimada como sendo superior a  $10^6$  K/s. Com o estudo de algumas poucas ligas binárias, como Cu-Ag, Ag-Ge, Au-Ge, Ag-Si e Au-Si, foi possível vislumbrar a alta potencialidade dos metais solidificados rapidamente.

Hoje em dia, sabe-se que uma alta taxa de resfriamento na solidificação resulta em apreciável refino da microestrutura e, numa substancial melhoria das propriedades macroscópicas. Um esforço mundial no sentido de desenvolver métodos e aplicações da solidificação rápida iniciou-se nos anos 70, resultando hoje, numa identificável Tecnologia de Solidificação Rápida [2].

Numa definição geral, pode-se considerar que os processos de solidificação rápida são aqueles onde taxas de resfriamento entre  $10^3$  e  $10^7$  K/s são impostas durante a solidificação do metal. Essas taxas de resfriamento atuam sobre a microestrutura do material de várias maneiras, entre elas as principais são:

- Diminuição do tamanho médio de grão;
- Aumento da solubilidade no sólido;
- Refino ou eliminação das segregações;
- Desenvolvimento de fases metaestáveis;
- Formação de fases amorfas (vidros metálicos).

Em termos simples, a alta taxa de resfriamento envolvida na solidificação rápida limita o tempo para a difusão à longa distância, resultando em estruturas com grãos finos e quimicamente homogêneos, diferentemente do que ocorre com os materiais processados convencionalmente. Realmente, é possível relacionar as dimensões das microestruturas observadas em materiais solidificados rapidamente com as composições das ligas e condições de resfriamento, mostrando claramente que a taxa de resfriamento atua diretamente nos processos de nucleação e crescimento envolvidos [3].

Em taxas de resfriamento baixas (1 - 100 K/s) o processo de nucleação é muito pouco afetado pelo aumento na velocidade de resfriamento e os efeitos microestruturais resultam, primariamente, em mudanças nos processos de crescimento. Um equilíbrio local é mantido na interface sólido-líquido e a temperatura e composição coexistentes na frente de solidificação são dados pelo diagrama de fases em equilíbrio. Nestas condições, pode-se estabelecer que o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido e a velocidade dessa interface são os parâmetros mais importantes na determinação da microestrutura de solidificação. Estruturas celulares ou dendríticas, com dimensões macroscópicas, são comumente observadas em materiais lingotados, onde as taxas de resfriamento envolvidas são baixas. Um aumento na taxa de resfriamento resulta em um significativo refino no tamanho celular ou no espaçamento entre os ramos da dendrita. Na figura I.1, vê-se claramente a influência da taxa de resfriamento no espaçamento entre os ramos secundários das dendritas de uma liga Al-Si, onde, para a taxa de resfriamento variando de  $10^{-2}$  a  $10^9$  K/s, o espaçamento interdendrítico varia de 100 para  $0,1 \mu\text{m}$  [4].

Com o aumento da taxa de resfriamento, o equilíbrio local não pode mais ser mantido na interface sólido-líquido. Se a nucleação puder ser suprimida abaixo da linha sólidos (super-resfriamento), o fundente irá se transformar, em grande quantidade, numa fase de mesma composição do líquido sem segregação. Entretanto, o calor envolvido na solidificação do fundido pode causar o aumento de temperatura da interface acima da

Em taxas de resfriamento baixas, um pequeno número de grãos nucleia em alta temperatura e continua a crescer com o resfriamento gradual. Estes cristais primários podem sofrer uma grande variedade de crescimentos após o início da nucleação à baixa temperatura, enquanto produzem uma distribuição espacial heterogênea na estrutura solidificada. Durante a solidificação rápida, a nucleação em alta temperatura pode ser suprimida, e se isto ocorrer, haverá um tempo insuficiente para um grande número de crescimentos antes que temperaturas menores sejam alcançadas e a taxa de nucleação aumente. Como resultado final na estrutura solidificada são observados, não somente grãos finos, como também uma distribuição de tamanhos mais uniforme. Esses efeitos também se aplicam na formação de fases secundárias.

O super-resfriamento produzido por solidificação rápida apresenta a oportunidade para a formação de fases metaestáveis de difícil nucleação como ilustrado na composição  $C_3$  da fig. I.2. A energia livre do sistema, ilustrada na figura I.3, é reduzida se o líquido super-resfriado solidifica-se para formar uma fase metaestável, como no caso da formação da fase  $\delta$  neste sistema. Embora a formação de fases de equilíbrio minimize a energia livre do sistema, fases metaestáveis são formadas como consequência de vantagens cinéticas sobre estas fases [5]. A facilidade de nucleação é considerada como o fator chave na formação de fases cristalinas metaestáveis.

Em uma liga que possui um soluto com concentração maior que a máxima solubilidade no sólido, podem ocorrer alterações adicionais na microestrutura. De acordo com o diagrama de fases da figura I.2, uma liga de composição  $C_2$  pode existir como uma mistura de duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Entretanto se a fase  $\beta$  for de difícil nucleação, a extensão da linha sólido e líquido indica que as composições do líquido e da fase  $\alpha$  podem coexistir num equilíbrio metaestável abaixo da temperatura eutética [3]. Em um fundido severamente super-resfriado no qual a temperatura está abaixo da linha sólido estendida ( $T < T_2$ ), para a composição  $C_2$ , a liga pode se transformar totalmente na fase  $\alpha$  com quantidade de soluto maior que o indicado pelo diagrama de fases em equilíbrio [5].

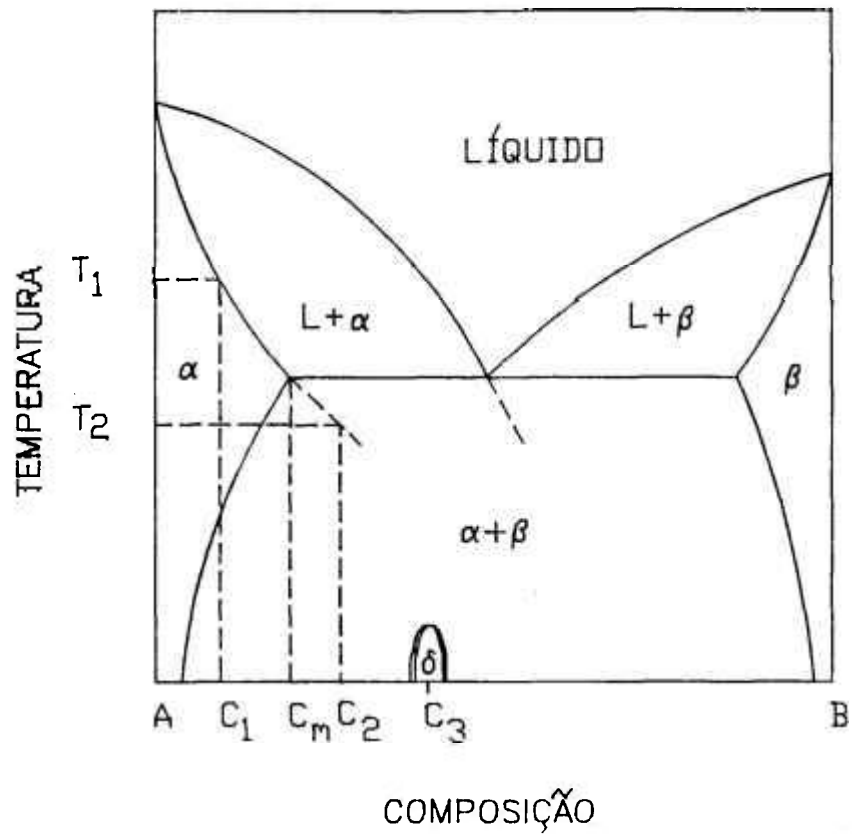


FIGURA I.2 - Diagrama de fases eutético (esquemático) [3].

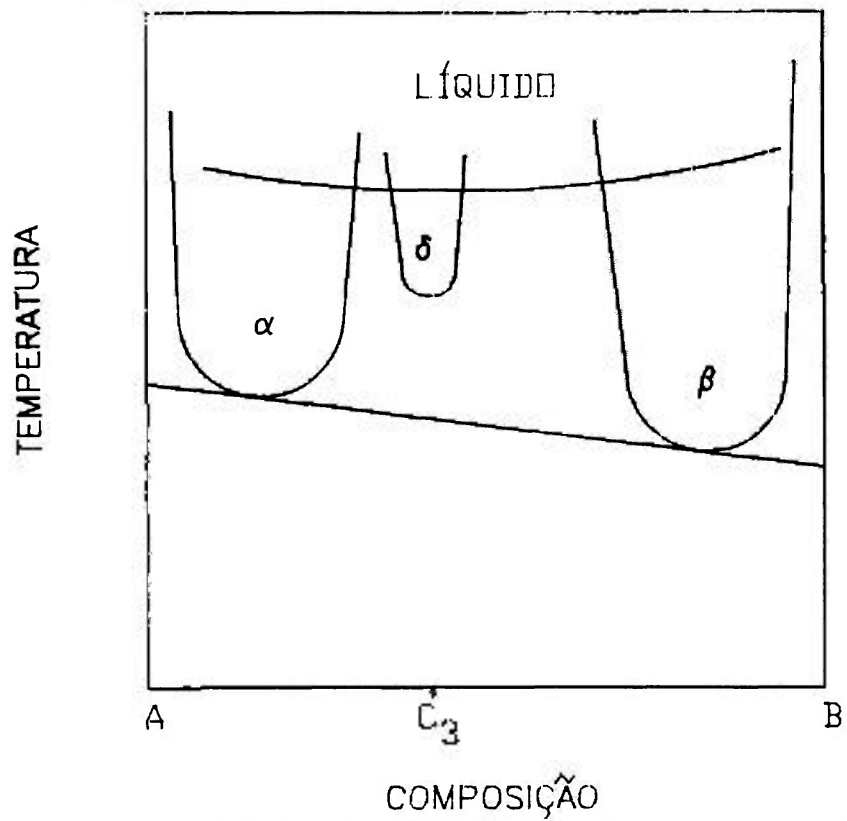


FIGURA I.3 - Energia livre do sistema, conforme a figura 2 [3].

A formação de vidros metálicos (metais amorfos) provém de uma cristalização completamente inexistente. Quando o líquido é resfriado, sua configuração atômica é continuamente ajustada, produzindo mudanças típicas no líquido metaestável. Isto é mostrado esquematicamente na fig.I.4 na qual o volume molar é plotado em função da temperatura. Com o aumento do super-resfriamento a cinética de rearranjo atômico no fundido torna-se lenta. Se for conseguido suficiente resfriamento, a temperatura  $T_{am}$  é alcançada e o rearranjo atômico torna-se lento a ponto de o metal poder alcançar a condição de líquido metaestável e a estrutura do líquido efetivamente "congela-se". A formação de amorfos em ligas metálicas tem sido um dos mais importantes desenvolvimentos da tecnologia de solidificação rápida [6].

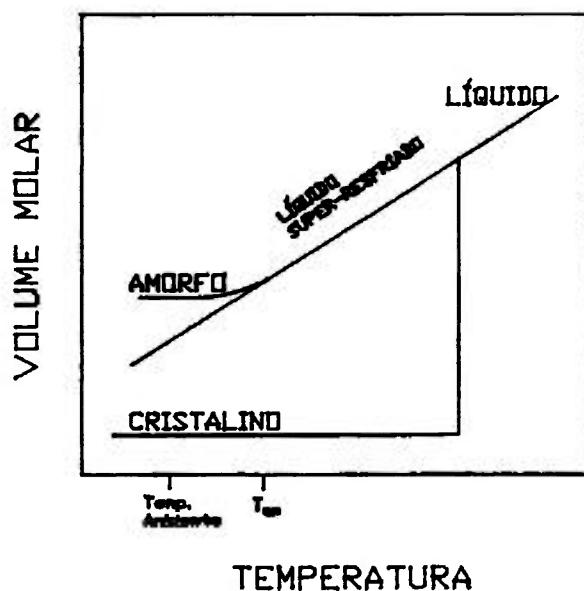


FIGURA I.4 - Gráfico: variação do volume molar com o resfriamento durante a solidificação de metais cristalinos e amorfos [3].

As modificações estruturais obtidas por solidificação rápida são acompanhadas de benefícios nas propriedades macroscópicas. Grãos muito finos levam a uma grande resistência mecânica, a uma maior resistência à fratura e podem levar também a uma superplasticidade em sistemas binários apropriados [5]. O aumento da solubilidade no sólido pode propiciar um grande reforço da solução sólida, além de apresentar a oportunidade para grande endurecimento por precipitação, durante tratamentos térmicos subsequentes, que não são possíveis em ligas processadas convencionalmente. A maior homogeneidade química e uma distribuição mais uniforme de partículas de uma segunda fase fina podem resultar na melhoria de um grande número de propriedades incluindo resistência à corrosão, resistência ao desgaste e tenacidade à fratura. A possibilidade de obtenção de distribuições mais uniformes de precipitados tem levado ao desenvolvimento de ligas com significativa resistência à recristalização. A redução no espaçamento entre as segregações também reduz notavelmente o tempo necessário para alcançar uma composição uniforme em tratamentos de homogeneização. Vidros metálicos ou outras fases metaestáveis formadas durante a solidificação rápida produzem novos materiais com propriedades e combinações de propriedades que são inatingíveis em ligas obtidas por processos convencionais [7].

#### I.1.1 - TÉCNICAS DE SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA

Nas diversas técnicas utilizadas para a produção de materiais metálicos solidificados rapidamente duas condições básicas são necessárias: Primeiramente, o metal líquido deve ser solidificado com pelo menos uma das dimensões extremamente pequena, a fim de promover rápida extração de calor. Segundo, o fundente deve encontrar um meio que absorva o calor rapidamente. Satisfeitas estas condições, o metal líquido pode solidificar-se sob a forma de pequenas esferas, fios cilíndricos finos ou tiras, e pode ser resfriado através de gás, líquido ou sólido [2].

A forma, tamanho e natureza dos produtos que resultam de diferentes combinações de metal fundido e meio de

resfriamento dependem essencialmente do que acontece com o metal líquido antes de solidificar-se .

Os métodos de solidificação rápida têm sido classificados em várias categorias por diferentes autores. Por exemplo, Jones [5] classifica-os em três categorias:

- a) Métodos "Spray": envolvendo fragmentação do metal líquido em finas partículas antes da solidificação;
- b) Métodos "Chill": preservando a continuidade do metal líquido durante a solidificação;
- c) Métodos de Superfície: envolvendo a fusão e solidificação rápida de uma espessura limitada na superfície de um material que também serve como sorvedouro de calor.

As diferentes rotas de processo e os produtos derivados podem ser visualizados com o uso da figura I.5.

#### I.1.2 - A TÉCNICA "MELT SPINNING"

Atualmente, a técnica mais comumente utilizada na fabricação de tiras solidificadas rapidamente denomina-se "Melt Spinning". Realmente, o desenvolvimento desta técnica promoveu um acelerado desenvolvimento da tecnologia de solidificação rápida durante os anos 70.

O processo "Melt Spinning" pode ser subdividido em duas classes, de acordo com os meios de refrigeração do metal líquido:

- *Free-Flight Melt Spinning (FFMS)*: como explicito no título, o metal líquido solidifica-se ao ar;
- *Chill-Block Melt Spinning (CBMS)*: neste caso o metal líquido solidifica-se sobre um substrato metálico móvel.



De interesse do presente estudo, analisa-se a seguir o processo CBMS.

### Chill-Block Melt Spinning (CBMS)

O processo CBMS (\* 1908) foi desenvolvido e aperfeiçoado por Pond e colaboradores [2] e envolve um jato de metal líquido que incide diretamente sobre uma roda com bom coeficiente de troca de calor, com rotação constante e fria, onde o filete é remodelado e solidificado. Quando o jato é lançado sobre o substrato, a partir de um orifício circular, forma-se uma poça com cerca do dobro do diâmetro do filete. Essa poça é carregada pela superfície da roda, durante determinado tempo de contacto, e expelida pela ação da força centrífuga, após o início do processo de solidificação, como pode ser visto esquematicamente na figura I.6.

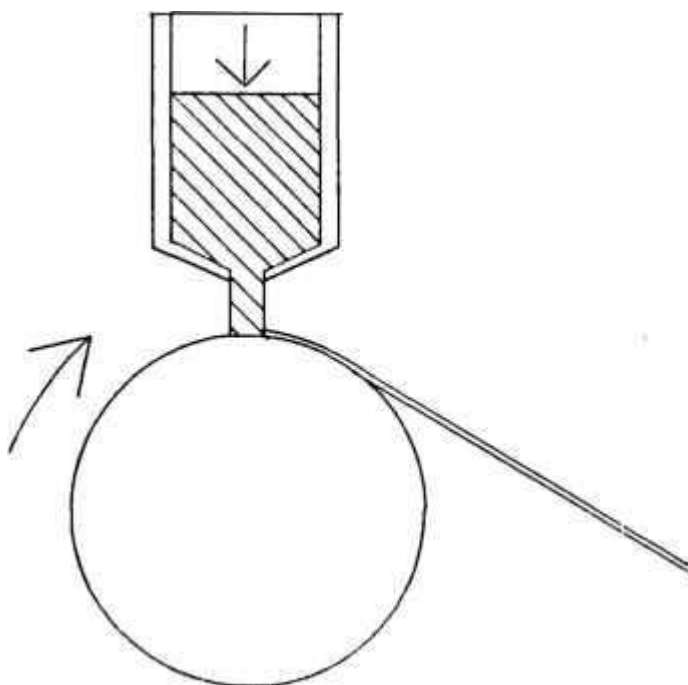


FIGURA I.6 - Desenho esquemático mostrado o princípio de funcionamento do Chill-Block Melt Spinning.

Na versão original de Pond, a roda do CBMS girava sobre um eixo vertical com um sulco circular concavo sobre a superfície lateral da roda. Essa ranhura tinha o objetivo de receber o metal líquido.

Tiras contínuas e longas podem ser produzidas pela técnica, com 1 a 100  $\mu\text{m}$  de espessura para velocidades periféricas da roda entre 15 e 300 m/s

Pond e Maddin [8] mudaram o design do equipamento; fazendo com que a ejeção do metal líquido ocorresse, neste, através de um fino orifício sobre a superfície plana de uma roda girando sobre um eixo horizontal. Estes autores observaram que o impacto causado pela ejeção do metal líquido sobre a roda causa melhor extração de calor, entre o metal e o reservatório de calor, do que o modelo anterior.

A facilidade de execução e a velocidade de processamento contribuíram para difusão da técnica CBMS.

No processo CBMS, e em todas as suas variações, a taxa de resfriamento obtida facilmente ultrapassa os  $10^6$  K/s.

### I.1.3 - VARIÁVEIS DO PROCESSO

A taxa de resfriamento determina, em última instância, as características microestruturais do material como solidificado. A taxa de resfriamento que é imposta durante a solidificação de um metal líquido pode ser determinada de duas formas, por modelos teóricos e por meio de medidas experimentais.

A seguir é apresentado o formalismo utilizado por Cantor e colaboradores [9,10] na determinação das relações entre diferentes variáveis do processo e características do produto final.

Se forem consideradas as condições de resfriamento durante o processamento como "próximas às Newtonianas", a temperatura da tira (T) decai exponencialmente com o tempo (t), conforme pode-se observar na equação I.1:

$$T - T_r = (T_0 - T_r) \exp(-ht/\delta\rho C) \quad (I.1)$$

onde:  $T_r$   $\equiv$  temperatura da roda do "Melt Spinning";  
 $T_0$   $\equiv$  temperatura inicial do metal fundente (igual a temperatura de fusão);  
 $h$   $\equiv$  coeficiente de transferência de calor na interface roda-tira;  
 $\delta$   $\equiv$  espessura da tira;  
 $\rho$   $\equiv$  densidade da tira e  
 $C$   $\equiv$  constante que fornece o valor do calor específico modificado, levando-se em consideração a evolução do calor latente durante a solidificação.

Quando a faixa de temperaturas é relativamente pequena e próxima à temperatura de fusão do material, a equação (I.1) reduz-se a uma variação linear da temperatura do metal líquido com o tempo, de forma que a taxa de solidificação é obtida por:

$$dT/dt = h(T_0 - T_r) / \delta\rho C \quad (I.2)$$

Medidas obtidas por meio de pirometria óptica indicam que as equações acima estão de acordo com os dados experimentais obtidos para ligas de Ni - 5 % peso Al e aço inox 316L [9,10].

Os modelos teóricos utilizados por Cantor et al [9] baseiam-se nos mecanismos de transporte de massa e calor para a formação da tira. Assim, sabe-se que a espessura da tira ( $\delta$ ) varia com a taxa de vazão do líquido ( $Q$ ) e com a velocidade periférica ( $V$ ), conforme a equação:

$$\delta^2 V / Q^{1/2} = k_1 \quad (I.3)$$

onde  $k_1$   $\equiv$  constante do material.

Outro fator importante é a quantidade de gás (ar) preso entre a tira e a roda. Supondo-se que o processo ocorra sob atmosfera normal, é previsível que uma pequena parcela do ar

circundante diminua a área de contato entre a tira e a roda. Experimentalmente vê-se que a quantidade de cavidades na tira, geradas pelo aprisionamento de gases, diminui com o aumento da velocidade periférica da roda, aumentando assim o coeficiente de transferência de calor, assim:

$$h^2/V = k_2 \quad (I.4)$$

onde  $k_2$  é outra constante do material.

Partindo-se das equações (I.2), (I.3) e (I.4) obtém-se:

$$(dT/dt)Q^{1/4}/V = k_3 \quad (I.5)$$

$$(dT/dt)\delta^2/Q^{1/4} = k_4 \quad (I.6)$$

onde  $k_3 = (k_2/k_1)^{1/2}(T_0 - T_r)/\rho C$

$$k_4 = k_1 \cdot k_3$$

Vê-se que a taxa de resfriamento atingida aumenta linearmente com a velocidade da roda  $V$ , e varia com  $\delta^{-2}$ , uma vez mantida a taxa de vazão constante.

Para as tiras produzidas de NiAl e aço inox, medidas da variação na taxa de resfriamento e coeficiente de transferência de calor com a velocidade da roda e espessura da tira estão em conformidade com as equações acima (I.3-I.6), segundo Cantor et al [9].

Por outro lado, se levar-se em consideração o mecanismo de solidificação para ligas com faixa de temperaturas relativamente baixas ( $T_{l\text{iquidus}}/T_{s\text{olidus}} \cong 1$ ), a solidificação ocorre por nucleação heterogênea no líquido super-resfriado sobre a superfície da roda, seguido por solidificação particionada dos grãos colunares ou dendritas durante a recalescência e terminando com destacamento de células ou braços de dendritas e ocasionando solidificação dos resíduos segregados. Durante a recalescência, a espessura solidificada da tira,  $d\delta$ , aumenta linearmente com o

acrécimo no super-resfriamento,  $dT_n$ , imposto ao metal líquido para que haja nucleação, de forma que:

$$d\delta/\delta = CdT_n/L \quad (I.7)$$

onde  $L$  = calor latente.

Medidas da espessura máxima da tira solidificada livre de segregações, medidas por meio de metalografia óptica, em ligas de Ni-Al e aço inox correspondem ao máximo super-resfriamento para nucleação [11]. Esse valor limite de  $dT_n$  é proporcional à taxa de resfriamento e, portanto, à velocidade periférica da roda.

$$dT_n^{max} \propto dT/dt \propto V \quad (I.8)$$

A área média da superfície da roda coberta por todos os grãos durante a nucleação heterogênea e o crescimento lateral inicial podem ser expressos independentemente em termos do diâmetro dos grãos colunares ( $d$ ), da velocidade de solidificação lateral na temperatura de nucleação ( $v_n^{lat}$ ) e da taxa de nucleação heterogênea por unidade de área da superfície da roda ( $N$ ):

$$\pi(d/2)^2 = \pi(v_n^{lat}t_s/2)^2 = 1/Nt_s \quad (I.9)$$

Se eliminar-se o tempo local de solidificação,  $t_s$ , da equação (I.9), temos:

$$d^3 = 4v_n^{lat}/\pi N \quad (I.10)$$

Porém, tanto a velocidade de solidificação  $v_n^{lat}$ , quanto a taxa de nucleação  $N$ , são dependentes do super-resfriamento constitucional  $dT_n$ , assim:

$$v_n^{lat} = mdT_n \quad (I.11)$$

$$N = N_0 \exp(-Q/dT_n^2) \quad (I.12)$$

Onde  $m$ ,  $N_0$  e  $Q$  mantêm-se constantes com a temperatura. Combinando-se as equações (I.10), (I.11) e (I.12), logra-se a relação entre o tamanho de grão  $d$  em função do super-resfriamento de nucleação  $dT_n$  :

$$\ln d = \ln(4m/\pi N_0) + \ln dT_n + (Q/dT_n^2) \quad (I.13)$$

O terceiro termo do lado direito da equação (I.13) é muito mais sensível às variações do  $dT_n$  que o segundo termo. Assim das equações (I.5), (I.8) e (I.13) pode-se concluir que:

$$\ln d \propto 1/\Delta T_n^2 \propto 1/(dT/dt)^2 \propto 1/V^2 \quad (I.14)$$

A influência das variáveis do processo CBMS sobre as características macroscópicas da tira, tais como espessura e largura, regularidade das bordas e porosidade são o objeto de investigações conduzidas por diversos autores [11-16]. Modelos teóricos baseados no controle térmico e momento de transporte de massa foram propostos visando quantificar as relações variáveis do processo  $\Rightarrow$  características do produto  $\Rightarrow$  propriedades macroscópicas. Alguns autores, utilizando resultados experimentais do processamento por CBMS, evidenciaram a estreita relação das variáveis de processo, sobretudo a velocidade periférica da roda, sobre a espessura da tira e estabeleceram a relação entre a espessura da tira solidificada com a taxa de resfriamento obtida.

N.El-Mahallawy [11] desenvolveu um metodologia de simulação numérica de alguns processos "não-convencionais", incluindo "Melt Spinning". Simulações com Al-5.2 % peso Cu como elemento fundente, mostraram-se de bom acordo com os resultados experimentais deste autor, no que concerne às relações entre a velocidade periférica da roda e a espessura da tira: quanto maior a velocidade, menor a espessura. A relação entre a espessura da tira e a taxa de resfriamento obtida também foi quantificada, para a liga acima, solidificada sobre uma roda de cobre (coeficiente de

troca de calor  $\approx 10 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ).

G.-X. Wang e E.F. Mathys [12] estabeleceram modelos baseados no controle térmico e momento de transporte de massa durante o processamento por "Melt Spinning" e "Planar Flow Casting"<sup>1</sup>. Estes autores estudaram o efeito da transferência de calor metal  $\rightarrow$  roda sobre aquecimento residual no substrato em relação ao tipo de material constituinte da roda, tipo de metal processado e grau de super-aquecimento do metal líquido.

L. Gránásy [13] investigou os mecanismos de formação da tira nos processos que envolvem uma roda como substrato: CBMS, "Planar Flow Casting", "Pedant Drop Melt Extraction", etc., através dos mecanismos de controle de transporte de calor e da transferência do momento de inércia. Estudando alguns compostos amorfos no estado como solidificados, estabeleceu relações entre a espessura da tira,  $\delta$ , e o "tempo característico",  $t_c$  ( $t_c = L/V$ , onde  $L$  é a largura da poça metálica formada sobre o ponto de incidência do filete de metal líquido e  $V$  é a velocidade periférica da roda); de um modo geral têm-se:  $\delta \propto t_c^{1/2}$ .

Vincent et al [14] estudaram o processo CBMS em 8 tipos de ligas cristalinas e amorfas. Estes autores afirmam que a espessura da tira não é controlada pela frente de solidificação sobre a superfície do substrato, mas pela propagação de uma fronteira lamelar ocasionada pela transferência de momento dentro da poça metálica. Embora o modelo esteja de bom acordo com o observado nos compostos amorfos produzidos, falha ao tentar quantificar a relação entre a espessura da tira e da lâmina nos compostos cristalinos.

Locci et al [15] investigaram o efeito dos parâmetros do processo CBMS e do modo de consolidação sobre a microestrutura do NiAl e NiAl+W. No estudo foi determinada a influência da velocidade da roda sobre a espessura e largura da tira e sobre o tamanho de grão.

Recentemente, D. Ma e P.R. Sahm [16] estudaram as microestruturas observadas na super-liga IN 939 (48,4 Ni/ 22,25 Cr / 19,5 Co/ 1,87 W/ 3,79 Ti/ 1,93 Al/ 1,08 Nb - % em peso) nas tiras produzidas por CBMS. Estes autores estabeleceram relações

entre a espessura da tira solidificada,  $\delta$ , e o tempo de contato entre metal e roda,  $\tau$ , ( $\delta = 3,21\tau^{1/2}$ ), bem como a relação entre  $\delta$  e  $V$ , velocidade periférica da roda. Também foi determinada a relação empírica entre a espessura da tira (e espaçamento médio entre os ramos secundários das dendritas) e a taxa de resfriamento obtida.

Nas figuras I.7 a I.10 pode-se observar as principais contribuições dos autores acima descritos na determinação das relações entre variáveis do processo e as características do produto.

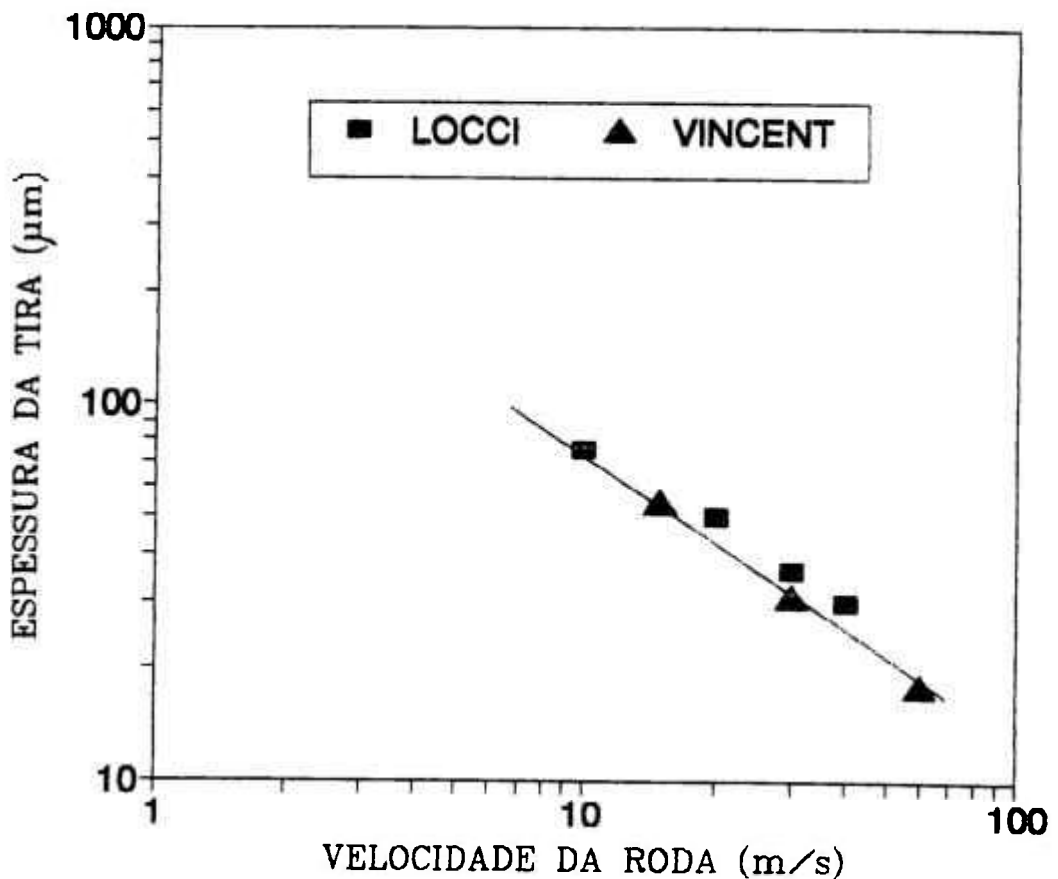


FIGURA I.7 - Gráfico: relação entre velocidade periférica da roda e a espessura da tira, segundo [14] e [15].

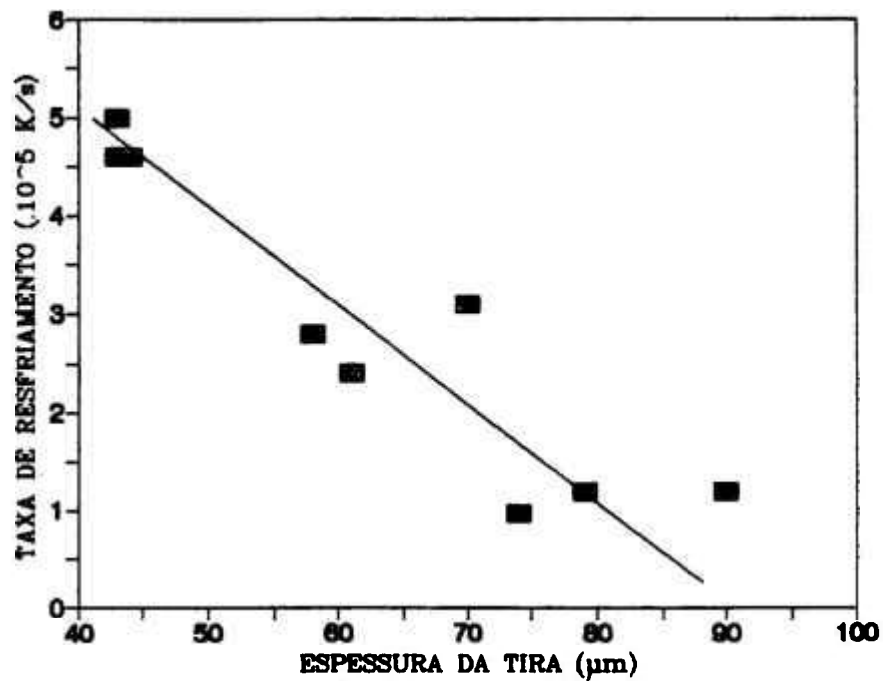


FIGURA I.8 - Gráfico: relação entre taxa de resfriamento e espessura solidificada da tira [10,11].

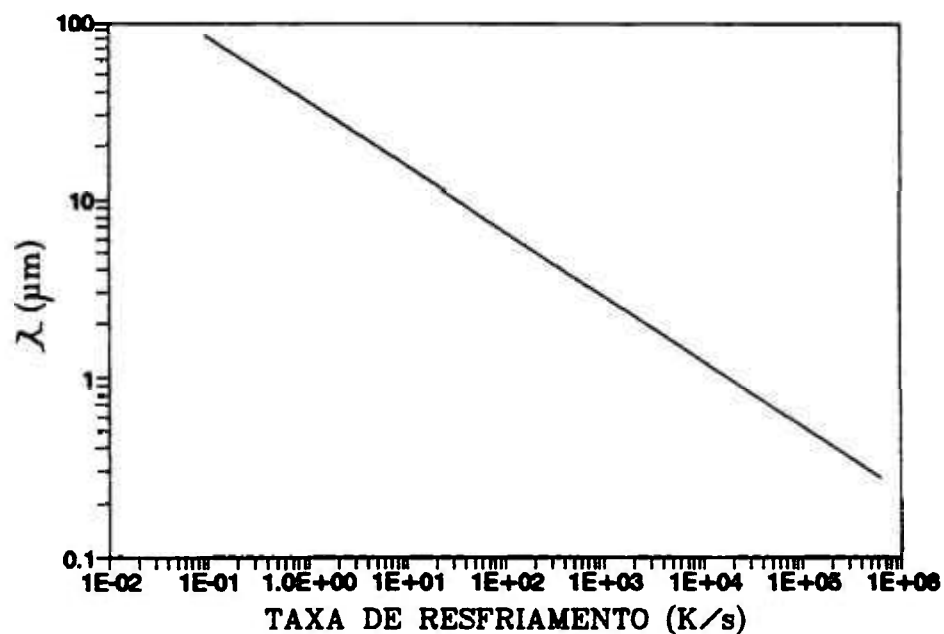


FIGURA I.9 - Gráfico: relação entre taxa de resfriamento e espaçamento médio entre os ramos secundários das dendritas na super-liga In-939 [17]

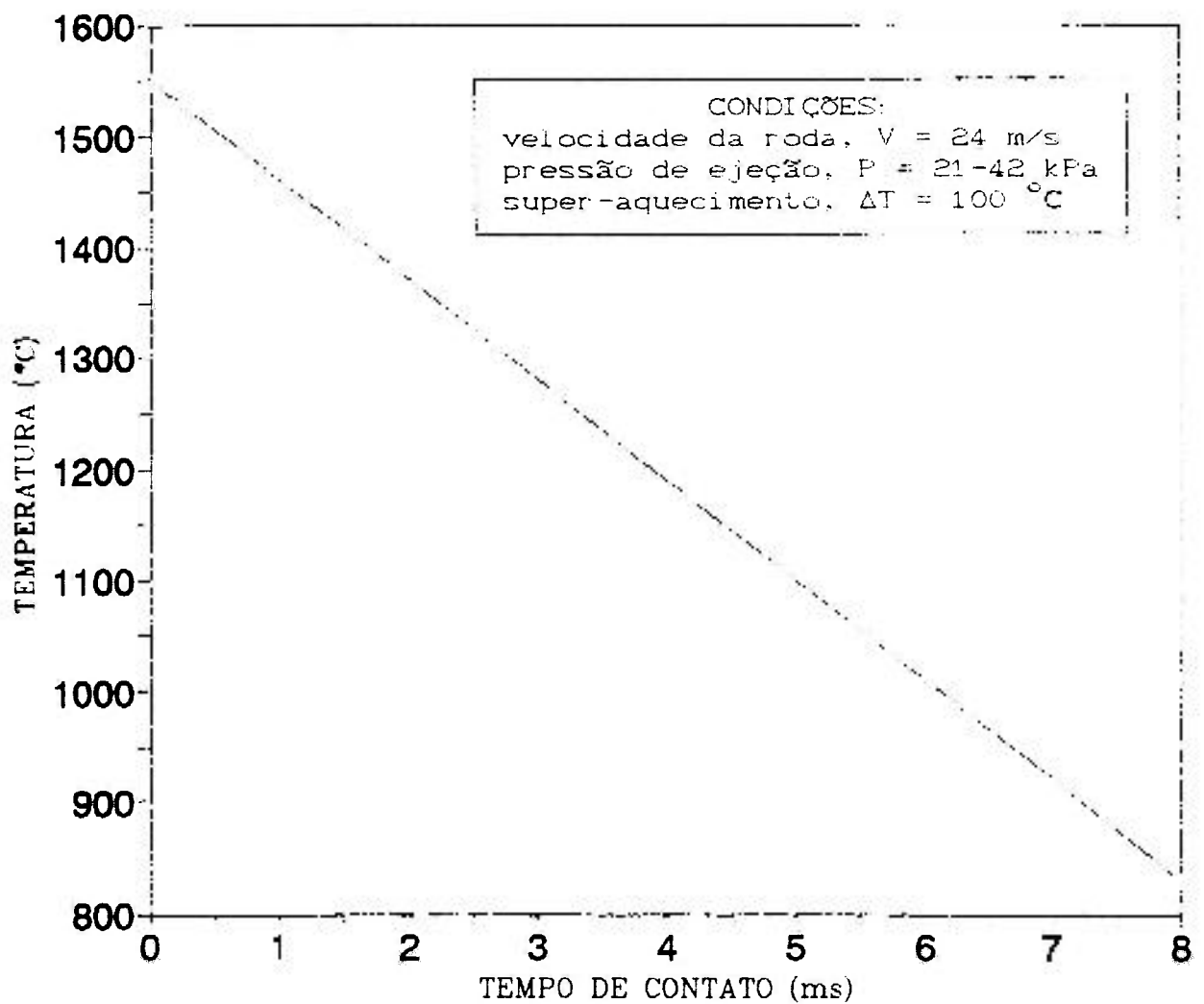


FIGURA I.10 - Gráfico: relação entre a temperatura e o tempo de contato entre metal e roda, para o Ni-5 % peso Al [11].

## I.2 - ALUMINETOS ORDENADOS DE NÍQUEL

Os aluminetos de níquel, em especial o  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , tem atraído a atenção de muitos pesquisadores da área de materiais, devido, sobretudo, às suas ótimas propriedades em temperaturas elevadas. Sua baixa densidade relativa e baixo custo em relação às super-ligas de níquel, alta resistência mecânica e à oxidação, aliadas a um limite de escoamento que cresce com o aumento da temperatura, desde a ambiente até cerca de 840 K, motivou empresas, como a General Electric [17], a investirem um grande capital no desenvolvimento dessas ligas. Na figura I.11, pode-se observar a característica incomum do  $\text{Ni}_3\text{Al}$  através do aumento da resistência mecânica com a temperatura, em comparação com um aço inoxidável comercial. A liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$  possui uma estrutura cristalina

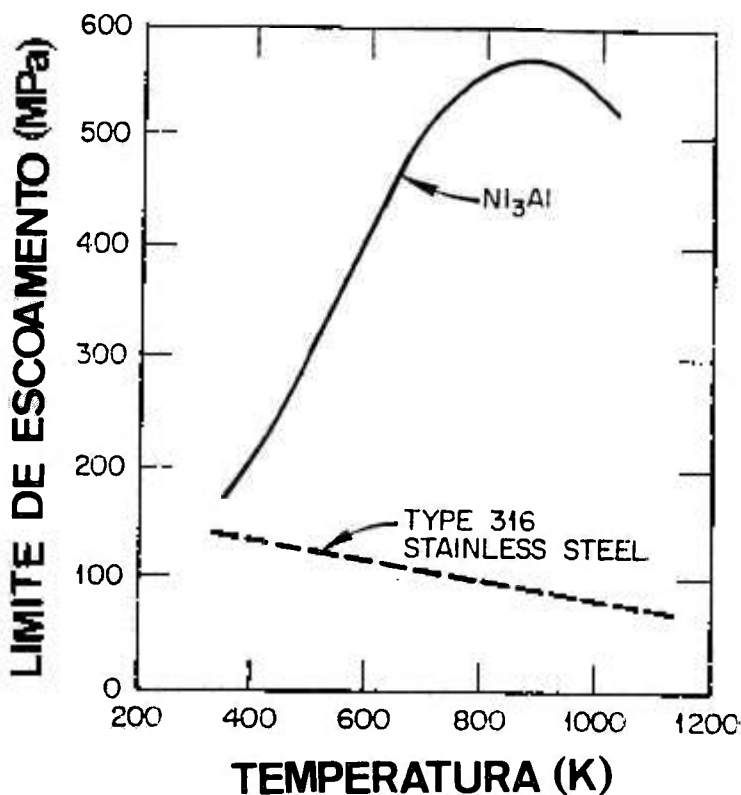


FIGURA I.11 - Gráfico: interdependência entre limite de escoamento e temperatura para o  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e aço inoxidável [20].

do tipo  $L1_2$  que exibe uma alta ductilidade na forma monocristalina em todas as direções cristalográficas. Os escorregamentos ocorrem no sistema  $[111]\langle 110 \rangle$ . Entretanto, o  $Ni_3Al$ , na sua forma policristalina, possui alta fragilidade causada por baixa coesão dos contornos de grão. A alta fragilidade do  $Ni_3Al$  foi o principal obstáculo para a utilização comercial dessa liga.

Aoki e Izumi [18] foram os primeiros pesquisadores que demonstraram que a adição de pequenas quantidades de boro ao  $Ni_3Al$  suprime a fratura intergranular. Estes autores observaram uma ductilidade de mais de 30% para microadições de até 0,5 % at B.

Liu e colaboradores [19,20] desenvolveram ligas que apresentaram alongamentos superiores a 50%, via dopagem com boro e de um leve enriquecimento no teor de níquel ( $Ni_{76}Al_{24}$ ). Estes autores mostraram que o boro tende a segregar-se preferencialmente nos contornos de grão, concluindo que este propicia um aumento na força de coesão dos contornos.

Tanto as ligas produzidas por Aoki e Izumi, quanto por Liu foram preparadas por fusão a arco voltaico e lingotamento convencional, seguidos de tratamento termomecânico. Esse tipo de procedimento leva a dificuldades relacionadas com a segregação dendrítica, em razão da baixa taxa de solidificação em lingotes maciços. Uma vez que o aumento de ductilidade no  $Ni_3Al$  é dependente tanto do teor de boro, quanto de níquel (visto que Liu apenas constatou ductilidade representativa em ligas ricas em níquel), a segregação pode produzir fases frágeis ocasionando problemas para o processamento mecânico.

O processamento por solidificação rápida pode ser uma ótima via para produção do  $Ni_3Al$  isento dessas heterogeneidades.

### I.2.1 - FASES PRESENTES NA FAIXA DE COMPOSIÇÕES ENTRE 68 E 90 % Ni

Na tabela I.1 observam-se os dados referentes a estrutura cristalográfica e faixa de composições onde encontra-se uma fase única, presente no sistema  $NiAl - Ni$ . Os dados foram obtidos a partir do diagrama de fases em equilíbrio [22], conforme ilustrado na figura I.12, considerando-se a temperatura de

referência 600°C. Na figura I.13, observa-se o desenho esquemático dos cristais das ligas.

TABELA I.1 - DADOS CRISTALOGRAFICOS E DA FAIXA DE HOMOGENEIDADE DAS FASES DE INTERESSE NO SISTEMA Ni-Al.

| COMPOSTO                       | GRUPO ESPACIAL  | PARÂMETRO DE REDE (Å) | FAIXA DE HOMOGENEIDADE (% Ni) |
|--------------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------|
| $\beta$ - NiAl                 | B2              | 2,886                 | 45 - 60                       |
| $\gamma'$ - Ni <sub>3</sub> Al | L1 <sub>2</sub> | 3,561                 | 72,5 - 77                     |
| $\gamma$ - Ni                  | A1              | 3,520                 | 89,5 - 100                    |

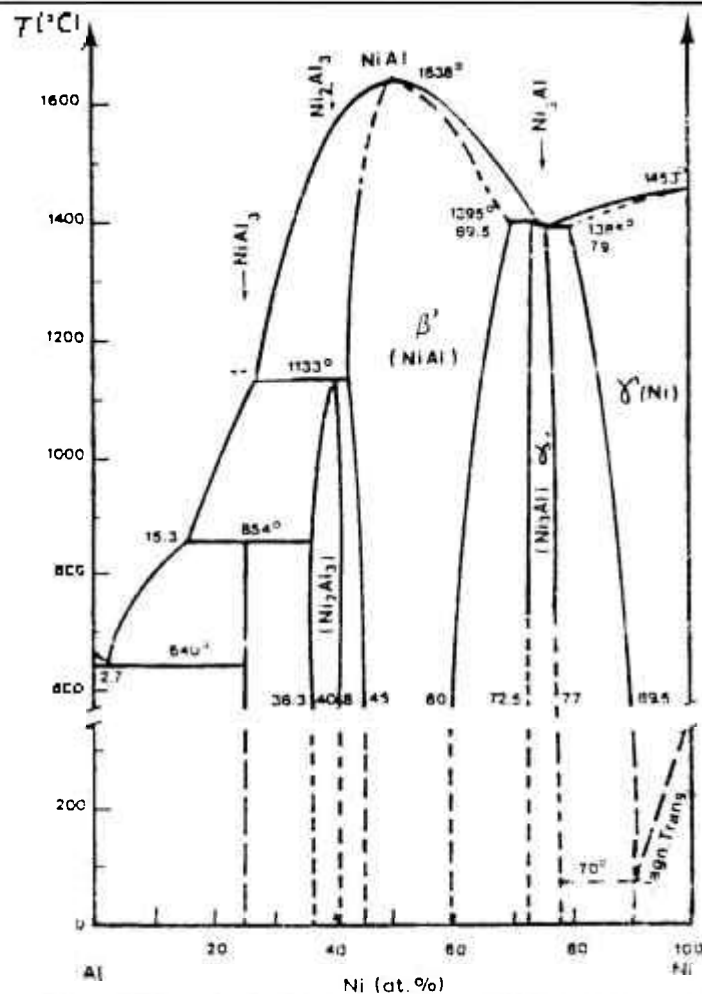


FIGURA I.12 - Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Al [22]

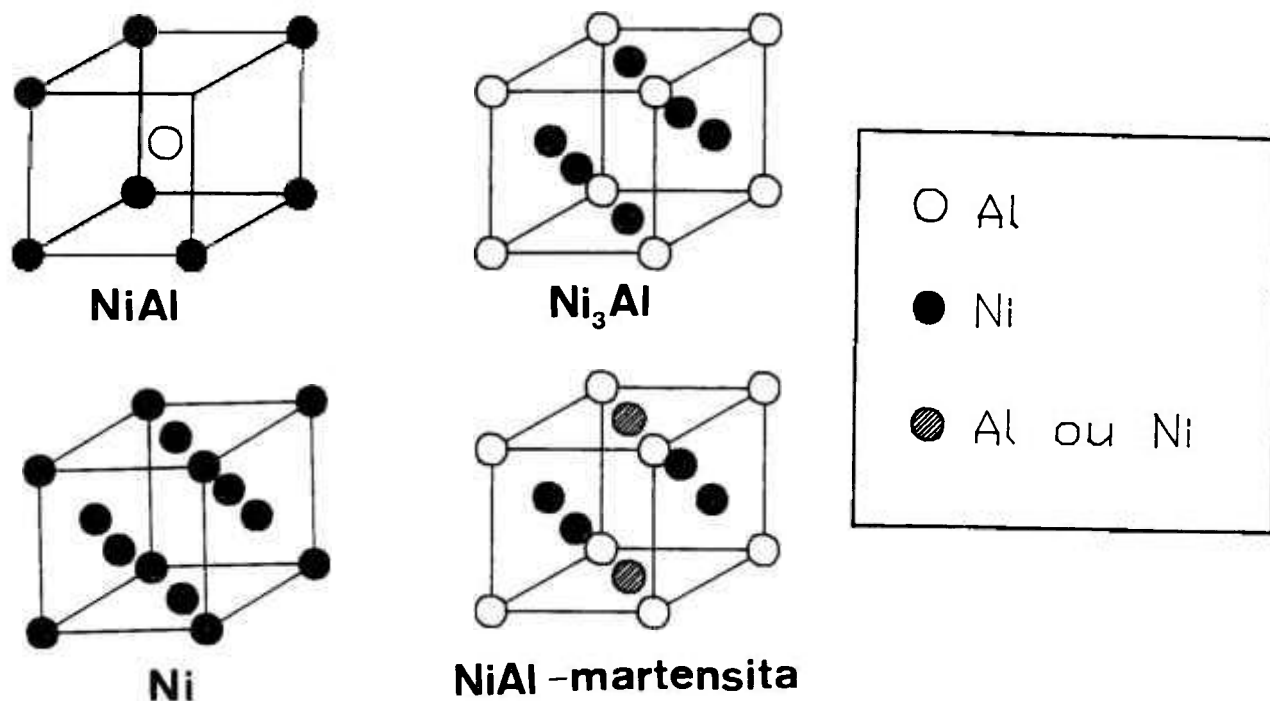


FIGURA I.13 - Desenho esquemático das estruturas dos cristais das ligas em estudo.

Uma fase metaestável observada nas ligas Ni-Al solidificadas rapidamente é a martensita,  $\beta'$ -NiAl. Em ligas próximas a 65 % at Ni a fase  $\beta$ -NiAl, que é estável em altas temperaturas (acima de 1100°C) decompõe-se em duas fases  $\beta$  e  $\gamma'$ . Alguns autores [22,23] mostraram que quando promove-se resfriamento brusco de ligas Ni-Al com composição entre 61 e 68 % at Ni, obtém-se uma estrutura martensítica completamente diferente daquelas observadas em equilíbrio. Através de difração de raios-X foi determinado que a estrutura cristalina da martensita é do tipo  $L1_0$  com geometria tetragonal e relação c/a de 0,865. Na figura I.13, vê-se um desenho esquemático da estrutura.

### I.2.2 - ORDEM-DESORDEM NAS LIGAS METÁLICAS

Quando uma liga de composição definida possui um arranjo de átomos que se repete periodicamente no espaço, de forma mais ou menos frequente, diz-se que se trata de uma liga ordenada ou de um material que possui uma "super-rede". Quando essa ordem persiste por uma longa região dentro do material, esse arranjo é conhecido como "ordem à longa distância" ("long range order"). Toda liga ordenada perde seu caráter de arranjo periódico estável quando aquecida acima de uma temperatura crítica, em alguns casos, ou acima da temperatura de fusão, em outros [24]. Na figura I.14, observa-se um esquema do corte no plano cristalino de duas ligas, a primeira ordenada e a segunda desordenada.

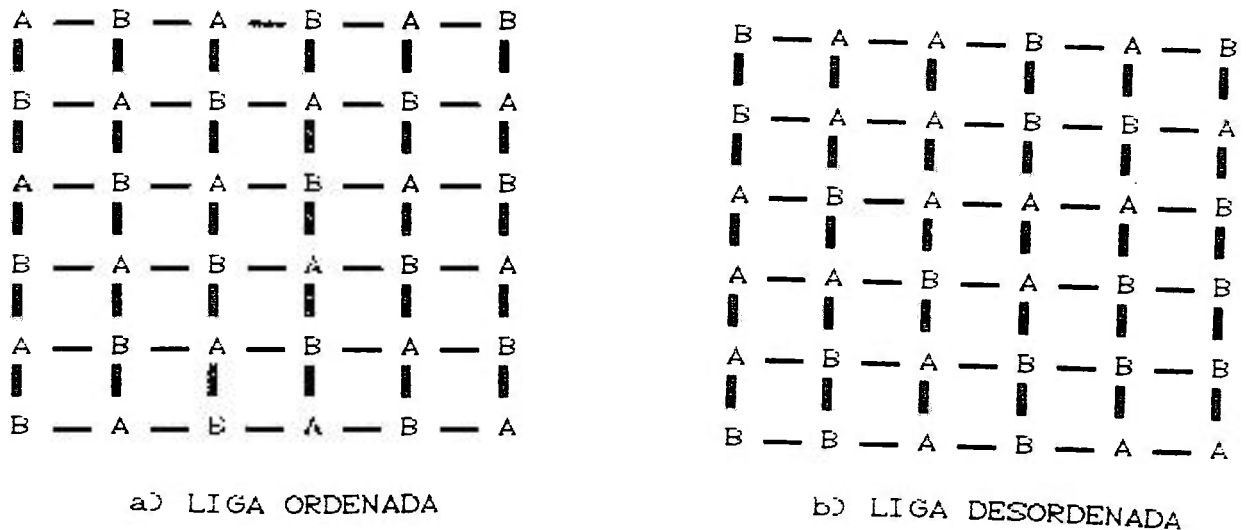


FIGURA I.14 - Corte esquemático no plano cristalino de dois cristais, nos estados ordenado (a) e desordenado (b).

Se uma liga for resfriada rapidamente de temperaturas elevadas para uma temperatura abaixo da temperatura de transição, uma condição metaestável pode ser produzida, na qual uma desordem de não-equilíbrio é congelada no interior da estrutura. Uma vez aquecida a liga, o rearranjo atômico por difusão é possível, provocando uma ordenação sequencial no material. O efeito inverso ocorre quando um espécime ordenado passa a desordenado por meio de intensa radiação com partículas nucleares. O grau de ordem pode ser investigado experimentalmente por meio de difração de raios-X ou de neutrons.

A intensidade do raios-X difratado numa estrutura cristalina genérica é dada por [25]:

$$I_{hkl} = I_0 (F_{hkl})^2 m L_p \exp(-2M) \quad (I.15)$$

onde  $I_{hkl}$   $\equiv$  intensidade da linha de raios-X difratada por um plano (hkl)

$I_0$   $\equiv$  intensidade do feixe de raios-X incidente

$F_{hkl}$   $\equiv$  fator de estrutura

$m$   $\equiv$  fator de multiplicidade do plano

$L_p$   $\equiv$  fator de Lorentz-polarização

$\exp(-2M)$   $\equiv$  fator de temperatura

O fator de estrutura é calculado a partir do fator de espalhamento atômico de cada elemento da liga e de sua localização no espaço tridimensional.

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_j \exp[2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)] \quad (I.16)$$

onde:  $f_j$   $\equiv$  fator de espalhamento atômico do j-ésimo átomo

$(u_j, v_j, w_j)$   $\equiv$  coordenada do átomo j no espaço

O fator de estrutura não precisa ser real; a potência espalhada envolve a quantidade real  $F \cdot F^*$ , ou seja  $|F|^2$ , onde  $F^*$  é o complexo conjugado de  $F$ . Para um valor nulo de  $F$ , não existe nenhuma intensidade para a reflexão permitida pela rede espacial.

O fator de estrutura pode cancelar algumas das reflexões permitidas pela rede espacial, algumas vezes, caracterizando a estrutura.

Fator de estrutura da rede CFC: A base da estrutura CFC possui átomos idênticos nos pontos  $(0,0,0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Portanto a equação I.16 fornece:

$$F_{hkl} = f\{1 + \exp[-i\pi(k + l)] + \exp[-i\pi(h + l)] + \exp[-i\pi(h + k)]\} \quad (I.17)$$

Se todos os índices forem números pares,  $F = 4f$ ; igual resultado será obtido quando todos os índices forem inteiros ímpares. Porém, se somente um dos inteiros for par, dois expoentes serão múltiplos ímpares de  $-i\pi$ , e  $F$  anular-se-á. Se somente um dos inteiros for ímpar, o mesmo raciocínio se aplica, e conclui-se que  $F$  também se anulará. Logo, na rede CFC não pode ocorrer nenhuma reflexão para índices parcialmente pares e parcialmente ímpares.

Fator de estrutura de uma liga ordenada  $L1_2$ : A estrutura desordenada da figura I.14 possui linhas de difração em algumas posições como se os pontos da rede fossem todos ocupados por somente um tipo de átomo, porque a potência efetiva do espalhamento de cada plano é igual a média entre as potências de espalhamento dos átomos A e B.

A estrutura ordenada possui linhas de difração extras, denominadas raias de super-estrutura, não observadas na estrutura desordenada. Observando-se a figura I.14, nota-se que a célula unitária da liga com estrutura cristalina tipo  $L1_2$  ordenada possui um tipo de átomo A na posição  $0,0,0$  e seus vizinhos mais próximos  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  são de outro tipo B. Exemplos de ligas  $L1_2$  são:  $Cu_3Au$ ,  $Cu_3Pt$ ,  $Ni_3Fe$ ,  $Ni_3Mn$ ,  $Ni_3(MnFe)$  e  $Ni_3Al$ .

Utilizando-se a equação I.17, para este caso:

$$F_{hkl} = f_A + f_B \{ \exp[-i\pi(k + l)] + \exp[-i\pi(h + l)] + \exp[-i\pi(h + k)] \} \quad (I.18)$$

De modo análogo ao exposto, para estrutura CFC obtém-se:

$$F_{hkl} = \begin{cases} f_A + 3.f_B & \text{PARA ÍNDICES DE MILLER TODOS PARES OU} \\ & \text{TODOS ÍMPARES} \\ f_A - f_B & \text{PARA ÍNDICES DE MILLER COMPOSTOS} \end{cases} \quad (\text{I.19})$$

A primeira classe de reflexões possíveis para uma estrutura  $L1_2$  ordenada são chamadas raias fundamentais, típicas da estrutura CFC, como por exemplo: (200), (111), (220), (311), etc. A segunda classe de reflexões, notadamente menos intensas, são chamadas raias de super-estrutura, como por exemplo: (100), (110), (210), (211), etc.

A intensidade relativa entre as raias de super-estrutura e as fundamentais é um fator confiável do grau de ordenação do material.

Definiu-se então, uma variável chamada parâmetro de ordem a longa distância [25],  $S$ , que quantifica o grau de ordenação na liga. O fator  $S$  é definido de forma que possua o valor 1 para total ordenação e 0 para total desordenação, ou seja:

$$S = \frac{r_A - F_A}{1 - F_A} \quad (\text{I.20})$$

onde:  $r_A$  ≡ fração de átomos A que ocupam a posição correta na estrutura cristalina ordenada

$F_A$  ≡ fração de átomos A na liga.

Pode-se correlacionar a intensidade relativa entre os picos de super-estrutura e os fundamentais, de forma a obter-se o valor de  $S$  experimentalmente [25]:

$$S^2 = R \cdot \frac{I_{\text{sup}}}{I_{\text{fund}}} \quad (\text{I.21})$$

onde: R  $\equiv$  constante teórica calculada a partir da condição de máxima ordenação (máxima intensidade da raia de super-estrutura).

$I_{\text{sup}}$  e  $I_{\text{fund}}$   $\equiv$  intensidade integrada das raias de super-estrutura e fundamental, respectivamente, obtidas através de difração de raios-X

A equação I.21 será oportunamente utilizada no cálculo do grau de ordenação da liga.

### I.2.3 - MICROESTRUTURAS E COMPORTAMENTO MECÂNICO DO Ni<sub>3</sub>Al PURO SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE

Baker e co-autores [26,27] estudaram pós solidificados rapidamente de Ni<sub>3</sub>Al estequiométrico (75 % at Ni) produzidos pelo processo de atomização centrífuga. As taxas de resfriamento alcançadas variaram segundo o tamanho das partículas (25 - 80  $\mu\text{m}$ ), porém estimou-se que foi maior que  $10^5 \text{ K.s}^{-1}$ . Os pós, como fabricados, foram examinados por meio de microscopia óptica (MO), medidas de microdureza, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A metalografia óptica revelou, após ataque com reagente de Marble, uma microestrutura composta por dendritas escuras e resíduos interdendríticos, também escuros, em uma matriz clara. Análise por difração de raios-X mostrou linhas intensas das reflexões fundamentais da estrutura CFC com linhas fracas representando reflexões de superestrutura, confirmando a estrutura  $L1_2$  ordenada, típica da fase  $\gamma'$ . O parâmetro de ordem a longa distância, S, determinado através das intensidades integradas das linhas fundamentais e de super-estrutura foi calculado como sendo cerca de 0,55. Enquanto apenas uma única fase  $L1_2$  pode ser determinada por Difração de Raios-X, duas fases podem ser vistas

sob microscópio eletrônico de transmissão - uma matriz de estrutura  $L1_2$  com dendritas de martensita e um eutético como resíduo interdendrítico. As análises por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) indicaram que a fase martensítica é enriquecida em alumínio em comparação com a matriz  $L1_2$ . Foi sugerido pelos autores que a fase martensítica é o resultado da transformação da fase  $\beta$ -NiAl (B2) na fase  $\beta'$ -NiAl ( $L1_0$ ). Os valores de microdureza são altos,  $\approx$  530 HV. Após tratamento térmico a 800°C a maioria (80 %) das partículas do pó desenvolveram uma estrutura policristalina granular. Algumas partículas continham uns poucos grãos, mas nenhuma apresentava monocristais da fase  $L1_2$ . A microdureza dos pós após o tratamento térmico caiu para 363 HV. As impressões provocadas pelo ensaio de dureza, tanto nos pós como fabricados como nos tratados, não mostraram evidência de fraturas nas bordas, indicando uma certa ductilidade do material. Embora os valores do parâmetro de ordem a longa distância (S) não tenham sido reportados, verificou-se no trabalho, um aumento no grau de ordem em razão do tratamento térmico, como visto pelo aumento das linhas de super-estrutura obtidas via difração de raios-X.

Horton e Liu [28] estudaram o  $Ni_3Al$  solidificado rapidamente com composição de 76 % at Ni, preparados no equipamento "Hammer and Anvil" (Martelo e Bigorna) sob várias taxas de resfriamento. O material produzido tem tipicamente a forma de um disco de 1,5 a 3,0 cm de diâmetro e de 20 a 100  $\mu$ m de espessura. Análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em áreas finas dos discos como elaborados. O principal aspecto microestrutural dessas folhas solidificadas rapidamente é uma distribuição bimodal dos Domínios Ordenados. A microestrutura, consiste tipicamente de grãos da fase  $\gamma'$  com 1,0 a 3,5  $\mu$ m de diâmetro contendo regiões onde existem domínios pequenos em relação aos largos domínios observados nas regiões adjacentes; circurdando estes domínios observam-se Contornos de Anti-fase ou Contornos de Domínios Ordenados (CDO's). Os domínios mais finos apresentaram um tamanho médio de 50 nm. As regiões de domínios grosseiros são quase sempre adjacentes aos contornos de grão, mas,

ocasionalmente, também separam regiões de domínios finos dentro dos grãos. As regiões de domínios grosseiros são enriquecidas em alumínio, em relação aos domínios finos em cerca de 3 %, como determinado via análise por EDS em MET e "confirmado" por medidas do parâmetro de rede por meio de difração de área selecionada. Essas medidas revelam que as composições variam dentro do grão de forma que nas regiões de domínios largos tem-se, aproximadamente, 25,5 % at Al e nas regiões de domínios finos 22,5 % at Al. Horton e Liu atribuíram o particionamento do alumínio à segregação durante a solidificação da liga, com as regiões ricas em níquel formando-se inicialmente e ocupando o centro das dendritas enquanto o líquido externo, rico em alumínio, solidificando-se interdendriticamente. Os autores concluem que as regiões ricas em alumínio ordenam-se em temperaturas mais altas que as regiões ricas em Ni. Considerando-se que a reação de ordenação faz-se através de nucleação e crescimento, as regiões que possuem um temperatura de ordenação maior possuem os domínios com as maiores dimensões. Os Contornos de Anti-Fase (CDO's), nas ligas como fabricadas são curvilíneos. Os autores acompanharam a evolução da estrutura dos domínios durante tratamento térmico (in situ) no MET para temperaturas entre 850 e 900°C e verificaram que estes tendem a crescer e alinhar-se na direção  $\langle 100 \rangle$  e, após determinado tempo, observou-se uma completa homogeneização e ordenação dos grãos da fase  $\gamma'$ .

Chang, Taub e Huang [29,30] estudaram o efeito da solidificação rápida no Ni<sub>3</sub>Al (25 % at Al) obtido por "Melt Spinning". As tiras solidificadas rapidamente possuíam uma estrutura L1<sub>2</sub> com grãos equiaxiais de 5 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Uma segunda fase rica em alumínio contendo martensita maclada foi observada. Os autores propõe que os grãos equiaxiais foram transformados pela recristalização da estrutura original de solidificação. A recristalização pode ocorrer durante o segundo estágio de resfriamento da tira, logo após sua solidificação, ou seja, quando ela se desprende da roda. Não foram observados CDO's na fase L1<sub>2</sub>. Se Domínios Ordenados fossem formados durante a solidificação da liga, poder-se-ia admitir que o processo de

recristalização causasse desaparecimento desses CDO's através de realocação dos contornos de grão.

Uma explicação alternativa pode ser encontrada em Cahn e colaboradores [31,32]. Esses autores estudaram, mais recentemente, a transformação ordem-desordem em várias ligas com estrutura  $L1_2$  por dilatométrica e difratométrica em alta temperatura. Cahn estabeleceu que os Domínios Ordenados (DO's) formam-se quando um cristal desordenado é resfriado até uma temperatura crítica de ordenação (ordenação sequencial). Se uma liga solidifica-se diretamente na forma ordenada apenas um núcleo ordenado cresce de forma a tomar toda a extensão do grão. Geralmente uma estrutura composta de CDO's não é esperada nesta reação de ordenação direta. Assim, a existência de CDO's dependerá da temperatura crítica de ordenação, que poderá estar acima (sem CDO's) ou abaixo (presença de CDO's) da temperatura sólido de determinada liga. Cahn e colaboradores produziram uma série de tiras de  $Ni_3Al$  contendo 22, 23, 24 e 25 % at Al. Estes autores observaram uma estrutura composta por uma distribuição bimodal de domínios ordenados, similares àqueles observados por Horton e colaboradores, nas ligas com composição de 22 e 23 % at Al, mas não encontraram CDO's nas ligas contendo 24 e 25 % at Al. A explicação a respeito dessas observações foi baseada na, acima descrita, competição entre os processos de ordenação sequencial e direta e pelo diagrama de fases parcial do sistema Ni-Al, conforme modificado por Cahn et al [32], figura I.15. O ponto "P" nesta figura corresponde ao cruzamento do locus da temperatura crítica de ordenação, com a temperatura líquido. Este ponto situa-se próximo à composição onde ocorre a mudança na microestrutura do material de "contendo CDO's" para "isento de CDO's" observada anteriormente. As observações de Cahn et al dos CDO's no  $Ni_3Al$  sugerem que a recristalização não ocorre neste caso.

Um estudo pormenorizado das ligas de Ni-Al foi feito por Nourbakhsh e Chen [33]. Uma série de ligas intermetálicas de Ni-Al contendo concentrações de níquel na faixa de 61,3 - 76,0 % at foram produzidas pela técnica "Hammer and Anvil". Metalografia eletrônica e medidas de ductilidade e microdureza foram feitas a

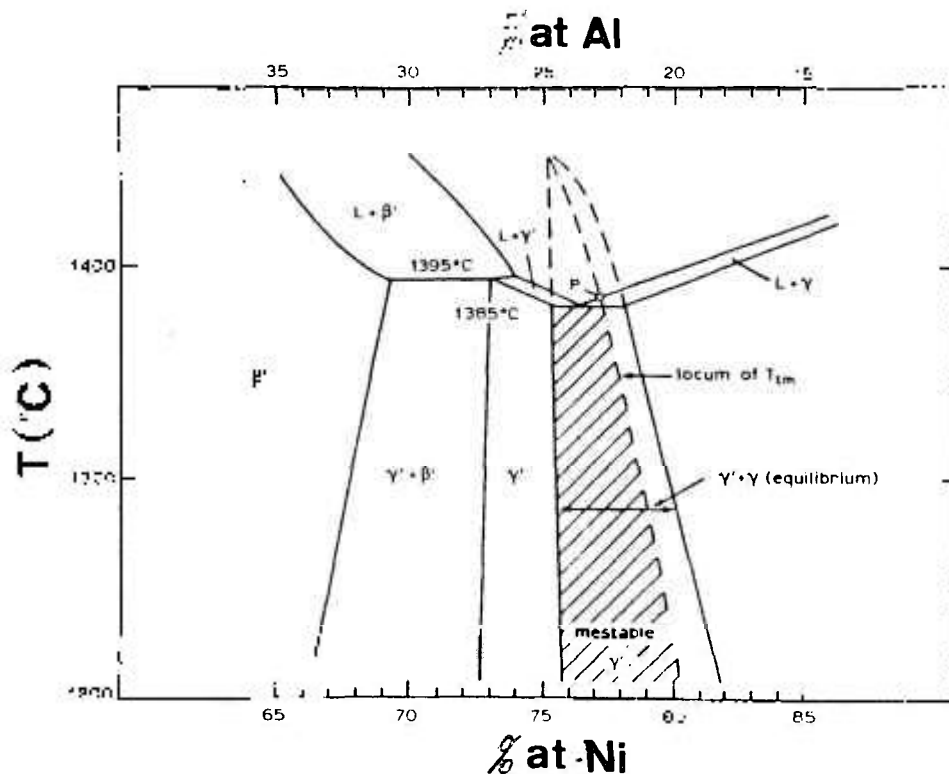


FIGURA I.15 - Diagrama de fases parcial do Ni-Al modificado por Cahn et al [32].

fim de caracterizar-se a microestrutura e propriedades mecânicas destas ligas, nas condições como fabricadas e tratadas termicamente a 1000°C. As estruturas observadas sugerem a existência de um eutético metaestável  $\beta$ -NiAl +  $\gamma$ -Ni e a supressão da reação peritética na qual se forma o Ni<sub>3</sub>Al. Os resultados, obtidos pelos autores, indicam que a fase Ni<sub>3</sub>Al forma-se a partir da ordenação da fase  $\gamma$ (Ni) supersaturada. Tratamentos térmicos a 1000°C revertem o quadro de metaestabilidade até aqueles concordantes com o diagrama de fases em equilíbrio. Uma ductilidade máxima de 2 % foi observada na liga com 65 % at Ni, tanto na condição como fabricada como na tratada termicamente.

#### I.2.4 - MICROESTRUTURAS E COMPORTAMENTO MECÂNICO DO Ni<sub>3</sub>Al DOPADO SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE

Os estudos de Baker e colaboradores [26,27] em pó solidificado rapidamente incluem o Ni<sub>3</sub>Al (24,4 % at Al) contendo 1,5 % at Ti e 2,8 % at B. Os resultados de metalografia óptica indicaram que houve solidificação dendrítica. Análises por MET mostraram a presença de dendritas de martensita, porém sem resíduo lamelar interdendrítico como visto no Ni<sub>3</sub>Al puro. O diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Al sugere que, se o titânio substituir o alumínio na estrutura cristalina as lamelas interdendríticas estarão presentes no Ni<sub>3</sub>Al (Ti,B) e não no Ni<sub>3</sub>Al não-ligado - justamente o oposto das estruturas observadas.

As microestruturas das tiras solidificadas rapidamente do Ni<sub>3</sub>Al (25 % at Al) contendo acima de 6 % at B diferem daquelas observadas, por Baker [26,27], no Ni<sub>3</sub>Al não-dopado. Observa-se apenas a presença da fase  $\gamma'$ , isto é, não foi encontrada uma segunda fase  $\beta'$  rica em Al. A microestrutura consiste basicamente de grãos finos (5-10  $\mu\text{m}$  de diâmetro) da fase  $\gamma'$  com subgrãos, com diâmetros da ordem de 2  $\mu\text{m}$ , e rês de discordâncias, mas sem evidências dos CDO's. O parâmetro de rês (a) das ligas Ni<sub>3</sub>Al(B) aumenta monotonicamente com a concentração de boro, como apresentado na figura I.16. Pode-se verificar da figura que o parâmetro de rês nas ligas que possuem altas concentrações de boro é menor na superfície superior da tira (que não entra em contato direto com a superfície da roda) comparando-se com aquele da superfície que contactou diretamente a superfície do substrato. Isto sugere que houve solubilização incompleta, nestes teores de boro, para o resfriamento mais lento na superfície externa da tira. De fato, as análises por MET mostraram que houve a precipitação de boretos do tipo M<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, tanto internamente ao grão como nos contornos de grão nas ligas mais ricas em boro. Foi determinado que o limite de solubilidade de 1,5 % at B pode ser atingido no Ni<sub>3</sub>Al, via "Melt Spinning" [29].

Na figura I.17 é apresentado o gráfico do limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) obtido em ensaios de tração, em função do teor de

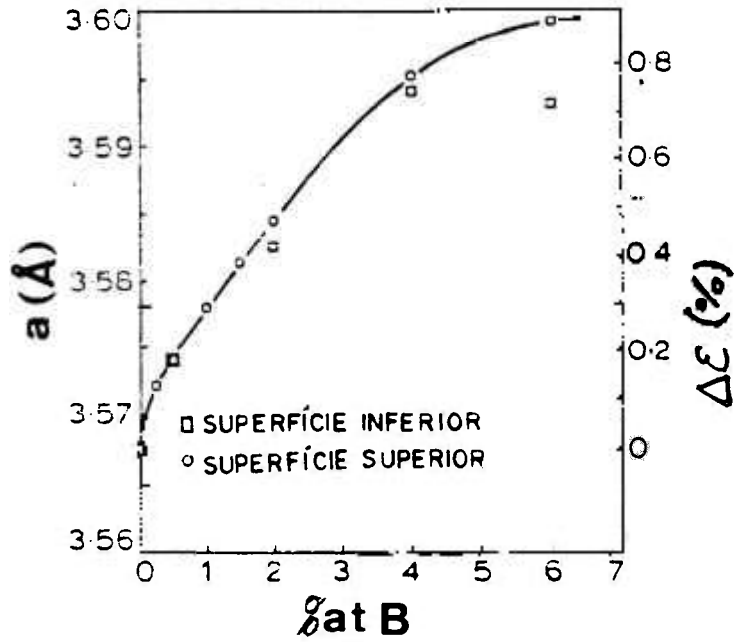


FIGURA I.16 - Gráfico: parâmetro de rede e deformação na estrutura cristalina em função do teor de boro na tira de Ni<sub>3</sub>Al, nas superfícies inferior e superior [30].

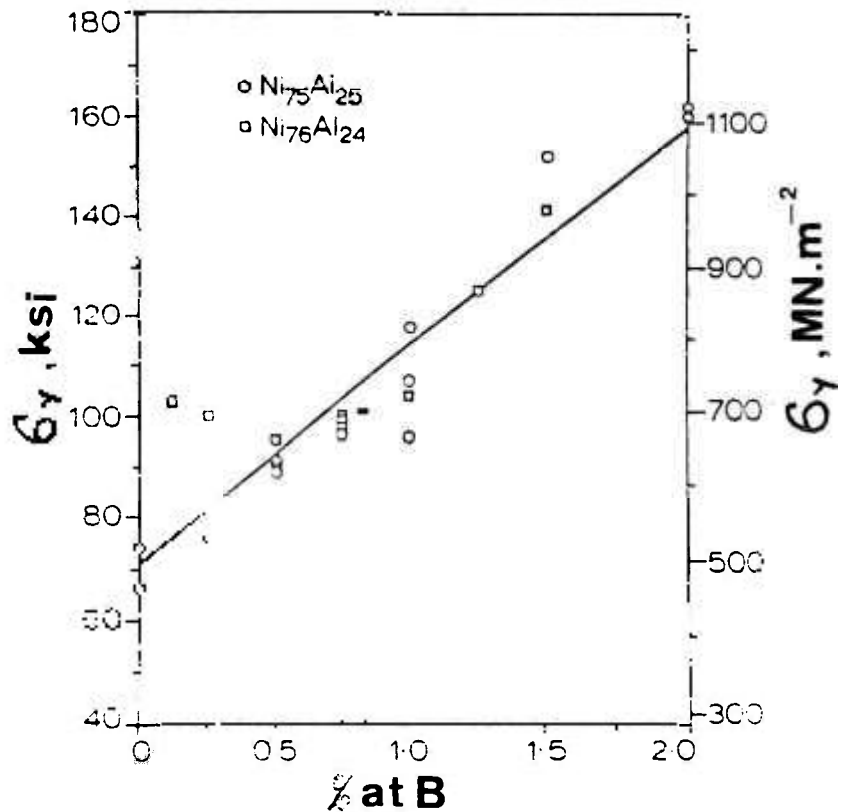


FIGURA I.17 - Gráfico: limite de escoamento para a tira de Ni<sub>3</sub>Al em função do teor de boro [29].

boro para o intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [29]. O limite de escoamento apresenta uma dependência quase linear, aumentando para teores de boro superiores. Esse comportamento parece estar associado com a deformação na rede cristalina do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , provocado pela presença do boro nos interstícios. A estequiometria da liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$  não influi no aumento de resistência causado pela adição de boro. Porém, a estequiometria influi decisivamente na ductilidade à temperatura ambiente. O alongamento até a fratura,  $E_f$ , versus o teor de boro, é mostrado na figura I.18 [29], para as ligas contendo 24 e 25 % at Al. O máximo alongamento é obtido para teores de boro de cerca de 0,7 % at para ambas as composições, mas na liga com 24 % at Al obtém-se uma ductilidade substancialmente maior que na liga estequiométrica. Os autores [29] explicam este efeito em termos da co-segregação do Ni e B. Através de espectroscopia Auger, observou-se que a quantidade de boro segregado nos contornos de grão aumenta significativamente, juntamente com a concentração de níquel nos contornos de grão, com a diminuição da quantidade de alumínio na liga (de 25 para 24 % at).

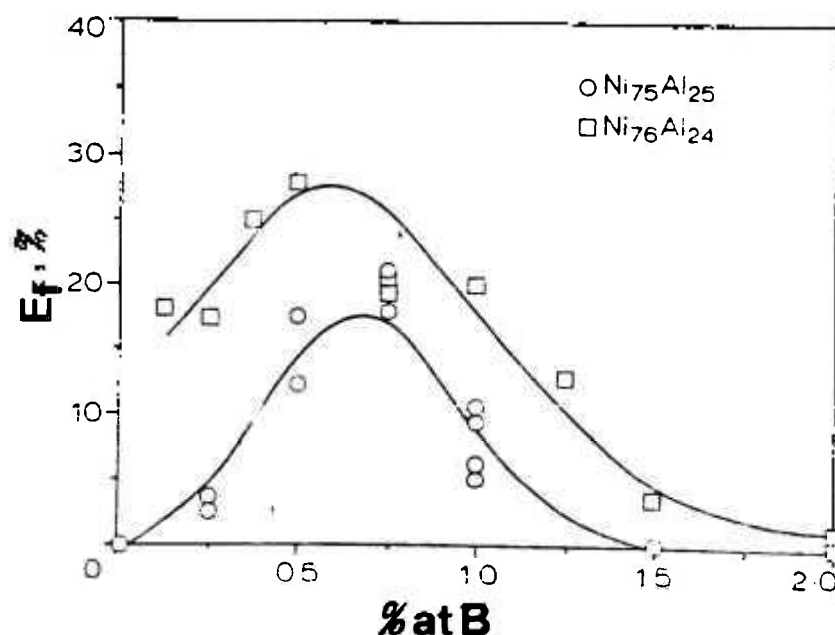


FIGURA I.18 - Gráfico: ductilidade, à temperatura ambiente, da tira de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  em função do teor de boro e estequiometria [29].

Assim, vê-se que a estequiometria da liga influencia radicalmente a composição dos contornos de grão, afetando a coesão intergranular. Em altas concentrações de boro (1,5 - 2,0 % at) é observada a precipitação de boretos na liga, que provoca a fragilização do material.

Briant e Taub [34] estudaram o efeito da segregação do boro em 4 compostos intermetálicos -  $Ni_3Al$ ,  $Ni_3Si$ ,  $Ni_3Ge$  e  $Ni_3Ga$  - solidificados rapidamente via "Melt Spinning" e tratados termicamente em temperaturas entre 900 e 1100°C. Os resultados mostraram que a quantidade de boro segregada aos contornos de grão no  $Ni_3Al$  aumenta quando a teor de boro na liga aumenta. Porém, devido ao fato de que algumas ligas não atingiram o estado de equilíbrio após os tratamentos térmicos, existe um certo espalhamento na correlação. Para estes autores, não é clara a dependência entre a ductilidade da liga e a segregação do boro no  $Ni_3Al$ , pois existe suficiente quantidade de boro nos contornos de grão, tanto na liga estequiométrica quanto na liga pobre em níquel. Porém, apenas as ligas ricas em níquel possuem uma ductilidade significativa. Portanto, não se pode atribuir o aumento de ductilidade nas ligas  $Ni_3Al$  ricas em níquel apenas ao teor de boro segregado, mas a outros fatores não elucidados pelos autores. Como um dos problemas encontrados nas ligas  $Ni_3Al(B)$  reside na fragilidade extrínseca produzida por pequena quantidade de enxofre que possa estar solubilizado na liga, foi estudado também o fenômeno de segregação deste elemento. O enxofre também segrega-se nos contornos de grão no  $Ni_3Al$ , e da mesma forma que o boro, tem concentração nos contornos dependente do teor de enxofre na liga. Os resultados também sugerem que não há competição entre os sítios ocupados pelo boro e pelo enxofre na estrutura dos contornos de grão.

Huang et al [30], usaram uma variedade de métodos de solidificação rápida para produção de pós de aluminetos de níquel: "Melt Spinning", "Melt Extraction", "Osprey Atomization Deposition" e "Gas Atomization". Estes autores verificaram que o nível de ductilidade depende do método de consolidação posteriormente empregado. A melhor ductilidade foi atingida

através de Prensagem Isostática a Quente a partir do pó (alongamento de 45 %), no material obtido via método "Osprey" foi atingido 35 % de alongamento e no filamento extrudado foi obtido 20 %. O processamento termomecânico utilizado para lingotes não provocou aumento na ductilidade, à temperatura ambiente, dos materiais consolidados. Mesmo assim, a solidificação rápida produz o material na forma dúctil na condição como consolidada, caso a concentração de alumínio na liga for 24 % at Al ou menor e a quantidade de boro estiver dentro da faixa apropriada (0,25 - 1,00 % at).

Uma exceção às observações de boa ductilidade obtidas nas ligas solidificadas rapidamente de  $Ni_{76}Al_{24}$  (B) foi apresentada por Koch et al [35], para discos produzidos pelo método de "Arc Hammer". Discos de  $Ni_{76}Al_{24}$ , puros e com adições de boro (500 e 1000 ppm peso) foram preparados variando-se a espessura do produto final (e, portanto, a taxa de solidificação) por meio da variação da velocidade de impacto. Ensaios de ductilidade em dobramento, microdureza e análise da microestrutura foram realizados em amostras destes materiais. A deformação até a fratura medida nos ensaios de dobramento,  $E_f$ , é apresentada na figura I.19, em função da espessura da amostra. Amostras da liga  $Ni_{76}Al_{24}$  isentas de boro exibem um comportamento típico de fratura frágil, em toda gama de taxas de resfriamento utilizadas (espessuras de 20 a 100  $\mu m$ ). Entretanto, as amostras nas quais foi adicionado boro, e que são dúcteis em espessuras de discos maiores que 45  $\mu m$ , demonstram uma transição dúctil-frágil com a diminuição da espessura na faixa de 45 para 30  $\mu m$ . Um estudo efetuado subsequentemente, utilizando-se a técnica de espectroscopia Auger nas amostras frágeis e dúcteis fraturadas na câmara de vácuo do equipamento, sugerem que as maiores taxas de resfriamento suprimem a segregação do boro em contornos de grão, até atingirem uma concentração, abaixo da crítica necessária para aumentar a coesão intergranular.

Essas observações foram confirmadas pelo trabalho desenvolvido por Choudhury et al [36], no qual amostras de  $Ni_{76}Al_{24}$  com 300 ppm em peso de boro, foram resfriadas a partir de 1050°C (no estado sólido) de duas formas: por têmpera e

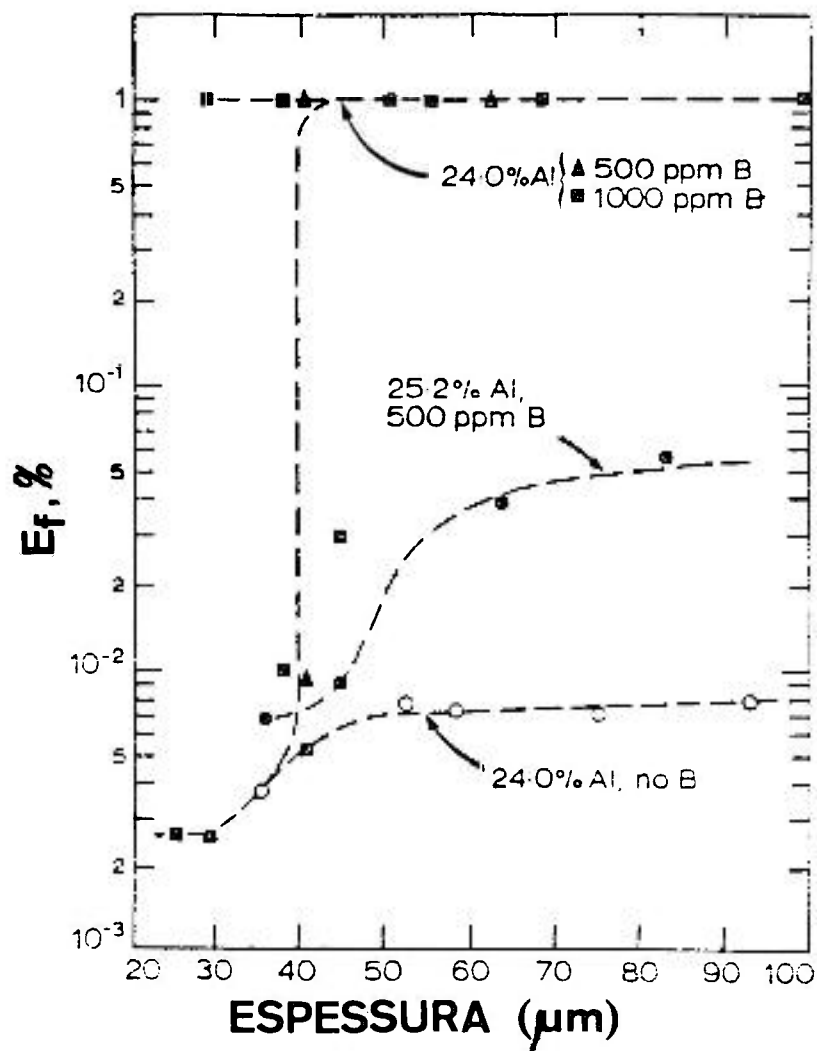


FIGURA I.19 - Gráfico: deformação até a fratura, sob ensaio de dobramento, em função da espessura da amostra para as ligas de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ : valores em % at Al e ppm peso B [35].

resfriamento lento. As amostras resfriadas mais lentamente foram analisadas por espectroscopia Auger verificando-se uma maior segregação de boro nos contornos de grão com fratura dúctil transgranular. As amostras resfriadas rapidamente possuem um teor bem menor de boro nos contornos de grão e exibem fratura frágil intergranular. Isto confirma, uma vez mais, que a presença de uma concentração mínima de boro nos contornos de grão é uma condição necessária, para que haja ductilização do  $\text{Ni}_3\text{Al}$

Um estudo similar sobre solidificação rápida foi feito por Kroeger e Scarbrough [37], onde evidenciou-se, também, a transição dúctil para frágil em tiras de  $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$  (B) preparadas por Melt Spinning. Eles demonstraram a reversibilidade do efeito pelo restabelecimento de ductilidade em tiras frágeis, após tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  e resfriamento lento até a temperatura ambiente.

Embora a maioria dos estudos concernentes a solidificação rápida do  $\text{Ni}_3\text{Al}$  microligado tenha sido canalizada para adições de boro, Huang et al [38] efetuaram investigações em tiras de  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$  e  $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ , produzidas por "Melt Spinning", com adições de carbono ou carbono e boro. Diversamente do que ocorre para o boro, o carbono não provoca a ductilização do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . As microestruturas observadas são similares à aquelas observadas no  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (B) com grãos equiaxiais de diâmetro entre 5 e  $10\ \mu\text{m}$  em  $(\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25})_{99,5-98}\text{C}_{0,5-2,0}$  e grãos colunares de  $3\ \mu\text{m}$  na liga  $(\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24})_{99,5-98,5}\text{C}_{0,5-1,5}$ . A microestrutura é caracterizada por uma distribuição bimodal de Domínios Ordenados (DO's), no interior dos grãos. Os tamanhos dos domínios situam-se em cerca de  $0,2\ \mu\text{m}$  nas regiões centrais dos grãos e  $1\ \mu\text{m}$  nas proximidades dos contornos de grão. A medida de parâmetros de rede, efetuados pelos autores, permite verificar que a deformação na rede,  $\Delta\epsilon$ , ocasionada pela fração atômica de carbono,  $\Delta\text{C}$ , é  $\Delta\epsilon/\Delta\text{C} = 0,26$ . Esta deformação é muito maior que aquela oriunda da adição de elementos substitucionais no  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [20,21] e sugere que o carbono ocupa sítios intersticiais na liga. A adição de carbono na liga produz um grande aumento no limite de escoamento, em relação a percentagem atômica de C,  $\Delta\sigma_y/\Delta\text{C} \approx 0,5\ \text{G}$ , onde G é o módulo de

cisalhamento do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Este aumento no limite de escoamento esta relacionado ao endurecimento por solução sólida.

### I.3 - RESUMO COMPARATIVO ENTRE OS AUTORES

A seguir exhibe-se uma tabela onde fica mais fácil a diferenciação no resultados das experiências dos diferentes autores, no que tange ao estudo da microestrutura dos aluminetos de níquel solidificados rapidamente.

- superscritos:
- a - nome do primeiro autor do trabalho;
  - b - composição atômica de Ni/composição atômica de boro;
  - c - processo utilizado para obtenção das amostras;
  - d - características principais das estruturas observadas sob MET;
  - e - dopado com 1,5 % at Ti;
  - f - dopado com teores de C entre 0,5 e 2,0 % at.

TABELA I.2 - RESUMO DA BIBLIOGRAFIA

| AUTOR <sup>a</sup> | % Ni/% B <sup>b</sup> | PROCESSO <sup>c</sup>    | ASPECTOS MICROESTRUTURAI <sup>d</sup>  |
|--------------------|-----------------------|--------------------------|--|
| Baker<br>[26,27]   | 75/0                  | Atomização<br>Centrífuga | dendritas de martensita<br>contendo um eutético inter-<br>dendrítico, numa matriz $\gamma'$  |
|                    | 75,6/2,8 <sup>e</sup> | "                        | dendritas de martensita<br>numa matriz $\gamma'$ , sem resí-<br>duo interdendrítico  |
|                    | 75/ $\geq$ 6          | "                        | ausência de DO's, não foram<br>observadas dendritas de<br>martensita   |
| Horton<br>[28]     | 76/0                  | "Hammer and<br>Anvil"    | distribuição bimodal de<br>DO's  |
| Chang<br>[29,30]   | 75/0                  | "Melt<br>Spinning"       | não foram observados DO's,<br>observou-se uma segunda<br>fase (martensita maclada)   |
| Cahn<br>[31,32]    | 75-78/0               | "Melt<br>Spinning"       | ligas com 75 e 76 % Ni -<br>não foram observados DO's<br>ligas com 77 e 78 % Ni -<br>presença de uma distribui-<br>ção bimodal de DO's |
| Nourbakhsh<br>[33] | 61-76/0               | "Hammer and<br>Anvil"    | foram constatados DO's<br>na liga com 76 % at Ni   |
| Huang<br>[38]      | 75-76/0 <sup>f</sup>  | "Melt<br>Spinning"       | distribuição bimodal de<br>DO's  |

As diferenças observadas na tabela I.2 permitem verificar uma certa incompatibilidade entre os resultados dos pesquisadores, no estudo do  $Ni_3Al$  solidificado rapidamente, tanto no estado puro como no dopado. Este ponto deverá ser analisado mais aprofundadamente no presente trabalho.

#### I.4 - OBJETIVOS

O trabalho apresentado nesta dissertação tem três objetivos básicos:

- a) Construção, operação e otimização de um equipamento protótipo para fabricação de materiais metálicos solidificados rapidamente, voltado à produção de aluminetos de níquel;
- b) Elaboração de tiras soldificadas rapidamente de aluminetos de níquel com composições variando entre 68 e 90 % Ni, no estado puro e com adição de boro (200, 2000 e 4000 ppm em peso).
- c) Caracterização, tanto do ponto de vista microestrutural, quanto ao que concerne às propriedades mecânicas, de aluminetos de níquel solidificados rapidamente, na faixa de composições entre 68 e 90 % at Ni. O efeito da dopagem da liga com boro também será analisado.

Assim pode-se dividir esta dissertação em duas partes, complementares entre si. A primeira de caráter mais tecnológico (itens a e b), visa o entendimento do processo de produção de tiras solidificadas rapidamente, mostrando que esta via de produção torna-se bastante interessante, tanto economicamente, quanto ao tempo dispendido. A segunda parte do trabalho (item c), de cunho mais básico, procura estabelecer as relações entre as microestruturas e as propriedades mecânicas das ligas de Ni-Al numa ampla faixa de composições (68-90 % at Ni) com diferentes teores de boro (0-4000 ppm em peso), visando dar uma contribuição a este aspecto, ainda em discussão, como visto na tabela I.2.

## II - MATERIAIS E MÉTODOS

### II.1 - O EQUIPAMENTO "MELT SPINNER"

Na figura II.1 apresenta-se o diagrama esquemático do equipamento "Melt Spinner" desenvolvido no IPEN. Neste desenho observa-se claramente os componentes do equipamento, a saber: *forno de fusão (forno de indução + cadinho), sistema de pressurização, substrato e sistema de monitoração e controle da velocidade da roda e atmosfera.*

#### *Forno de Fusão*

No sistema de aquecimento, utiliza-se um forno de rádio frequência marca Politron com potência de 2,5 kVA para fusão e super-aquecimento do metal líquido.

No aquecimento indutivo, a peça metálica a ser aquecida representa, com a sua superfície, uma espira em curto no circuito secundário de um transformador, sendo o primário a bobina de trabalho do aparelho. O calor gerado no material dentro da bobina é devido a dois fatores [39]:

- *Histerese*: devido a rápida repolarização do campo magnético, que produz calor, principalmente no caso dos aços ferromagnéticos;
- *Correntes superficiais (Correntes de Foucault)*: a corrente elétrica induzida pelas espiras sobre a superfície do metal sofre resistência, o que ocasiona uma liberação de calor suficiente para fusão.

Vê-se claramente no segundo item, que representa a maior quantidade de calor liberado, que a qualidade da carga é importante para o aquecimento. Enquanto que metais na forma de pó são desaconselháveis para fusão devido a pequena área de circulação de correntes parasitas, pequenos tarugos ou lingotes são especialmente recomendáveis devido a esta mesma razão. Outro

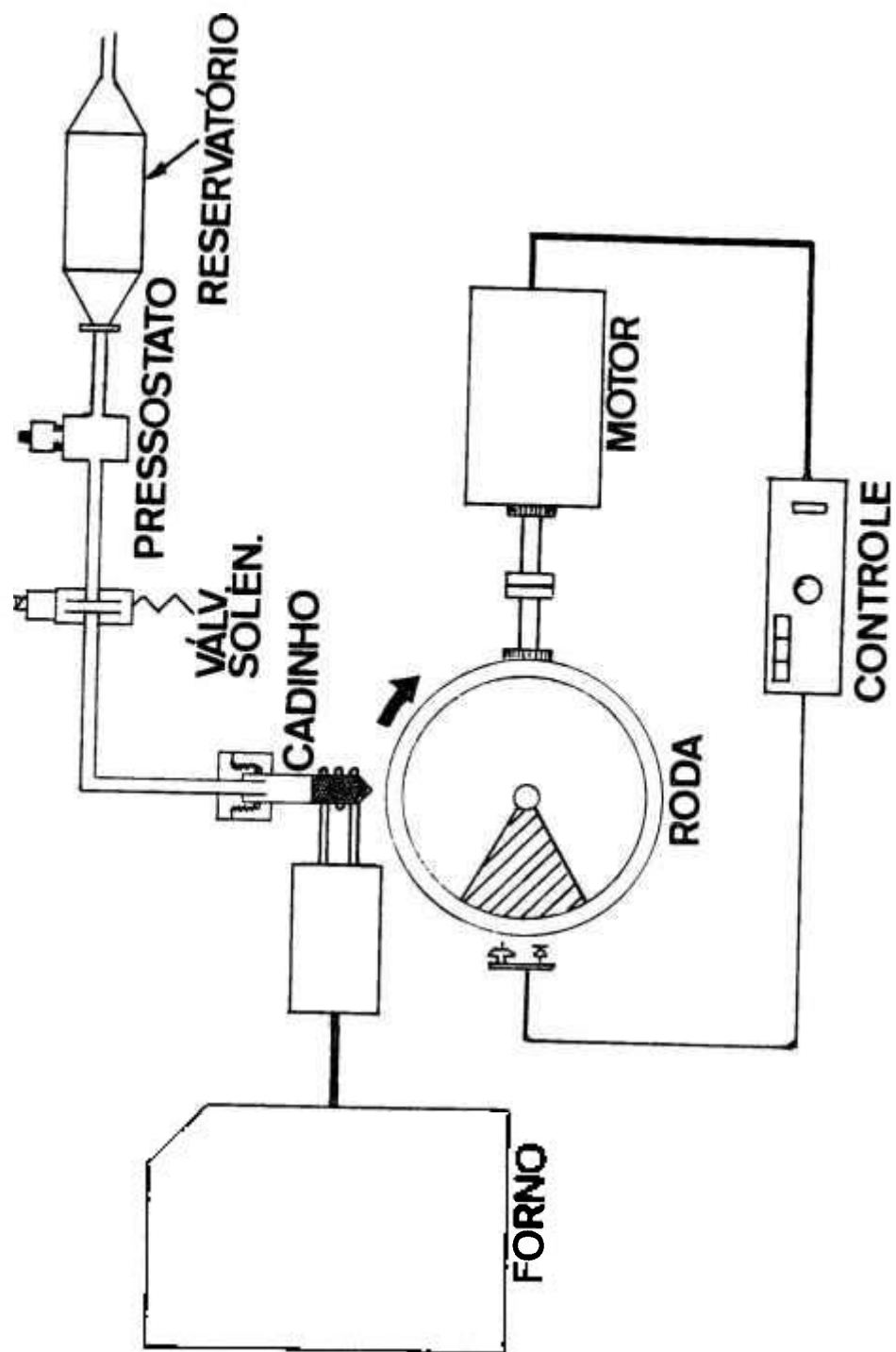


FIGURA II.1 - Diagrama esquemático do CBMS desenvolvido.

fator importante é a qualidade superficial; em peças metálicas oxidadas ou sujas a camada de óxido e artefatos podem agir como isolantes, diminuindo o calor liberado.

Os materiais utilizados para armazenar fisicamente o metal a ser fundido devem ser escolhidos levando-se em consideração a compatibilidade química com o metal líquido, a resistência a altas temperaturas, a resistência a choques térmicos, o baixo coeficiente de troca de calor com o meio externo e a baixa porosidade.

Cadinhos feitos de alumina são resistentes a choques térmicos, possuem baixa condutividade térmica e são inertes à maioria dos metais fundidos. Porém, sua maior desvantagem é sua alta porosidade, o que os torna, algumas vezes, permeáveis ao gás de pressurização. Uma possível saída é a produção de cadinhos de alumina densa, que são normalmente impermeáveis a gases e que podem ser submetidos a temperaturas acima de 1600°C. Neste caso, a maior desvantagem é a grande susceptibilidade a choque térmicos causados pelo rápido aquecimento. Realmente, os testes realizados com cadinhos de alumina densa demonstraram que esse material apresentava trincas sob serviço, durante o aquecimento do metal.

Os cadinhos feitos de quartzo são resistentes a choques térmicos, relativamente baratos e podem ser facilmente confeccionados a partir de tubos. Suas maiores desvantagens são as limitações quanto a temperatura máxima de operação ( $\approx 1400^{\circ}\text{C}$ ) e a reatividade com o metal líquido.

Para o equipamento CBMS em questão, utilizou-se cadinhos de quartzo com 12 mm de diâmetro interno e espessura de parede entre 1,0 e 1,4 mm. Os cadinhos foram confeccionados a partir de tubos de quartzo cortados em segmentos de cerca de 150 mm. Após selados, em uma das extremidades, os tubos eram conformados a quente de forma a obter-se um cone. A ponta do cone foi desbastada em lixa 400 até a obtenção do orifício; o processo permite selecionar-se finamente o diâmetro interno do orifício pelo qual o metal líquido irá passar. Uma limpeza cuidadosa do cadinho, para eliminação dos resíduos, completa a operação.

Geralmente, a distância do orifício inferior do cadinho

à roda do CBMS é da ordem de 3 mm. A bibliografia [2] registra que a melhor posição do cadinho para o local de incidência do filete é entre 6 e 15° a partir da vertical, centrada no eixo da roda.

### *Sistema de Pressurização*

Após a fusão, procede-se à produção da tira através do lançamento do jato de metal líquido sobre o substrato (roda) que se movimenta perpendicularmente ao filete.

A ejeção do metal líquido do cadinho é consequência da pressurização interna. Na figura II.1, observa-se o desenho dos dispositivos que permitem a pressurização interna: o gás obtido a partir de um reservatório de pressão (cilindro) é liberado para um reservatório acumulador existente na linha. O gás, agora confinado no reservatório, representa o elemento pressurizador do cadinho. Uma válvula solenóide posicionada à frente do reservatório acumulador funciona como controlador de fluxo; ligada, esta libera o fluido, desligada, ela confina o gás ao reservatório. Entre o reservatório e a válvula solenóide encontra-se um pressostato, que indica, digitalmente, a medida da pressão do sistema. Assim, quando a válvula solenóide fecha-se, o valor da pressão indicada no dispositivo apresenta a quantidade de trabalho disponível, naquele volume, para a expulsão do metal líquido do cadinho.

Pressões entre 5 e 70 kPa (0,05 e 0,70 bar) podem ser utilizadas, fornecendo diferentes taxas de fluxo de metal líquido. Para pressurização utilizou-se gás argônio, por se tratar de um gás inerte.

### *Substrato e Sistema de Monitoração e Controle da Velocidade da Roda*

As rodas para um equipamento CBMS podem ser confeccionadas à partir de uma série de materiais metálicos. Primeiramente, deve-se levar em consideração que a roda é o substrato que deve retirar o calor do metal líquido e, portanto, deve-se escolher um material com boa condutividade térmica. As

rodas refrigeradas são úteis quando grandes quantidades de metal são processadas, como no caso de operações comerciais.

Os materiais mais utilizados para a confecção da roda, via de regra, são o cobre (e suas ligas) e o aço inox. Enquanto o cobre possui vantagens do ponto de vista da alta condutividade térmica, este apresenta desvantagens quanto ao desgaste (parcialmente sanado com processos de endurecimento via adições de berílio, por exemplo), reatividade com alguns metais e alto custo. Por outro lado, a utilização dos aços inoxidáveis é comum no processamento de vários materiais, como aluminetos de níquel, conforme constatado no Centro de Tecnologia de Lewis (NASA) [40]. A principal desvantagem no uso do aço como sorvedouro de calor refere-se a sua baixa condutividade térmica, em comparação com o cobre.

A roda utilizada foi confeccionada em aço AISI 1020 com diâmetro de 200 mm e largura de 30 mm. A movimentação da roda é feita com o uso de um motor de corrente contínua de 1,1 kVA de potência e com velocidade de rotação controlável entre 100 e 20.000 r.p.m.

Para o controle preciso da velocidade periférica da roda foi construído um equipamento que regula a intensidade da corrente alimentada ao motor. O controle da velocidade periférica da roda é efetuado, *in loco*, por um foto-sensor interligado ao sistema de ajuste de potência. Um dispositivo eletrônico, que consiste basicamente de um fototransistor e de um fotodiodo, é acoplado próximo à superfície lateral da roda. A emissão contínua de radiação ultravioleta pelo fotodiodo encontra como obstáculo à sua frente a superfície lateral da roda; esta superfície contém uma tarja preta desenhada sobre um fundo branco. Assim, enquanto na região branca a radiação é refletida, na região preta esta é absorvida. Essas flutuações são percebidas pelo fototransistor que emite um sinal para um analisador de sinais. Na figura II.2 observa-se um diagrama esquemático mostrando a evolução dos pulsos emitidos pelo sistema de monitoração. O analisador de sinais (frequencímetro) exibe a frequência dos pulsos, que é igual a frequência angular da roda.

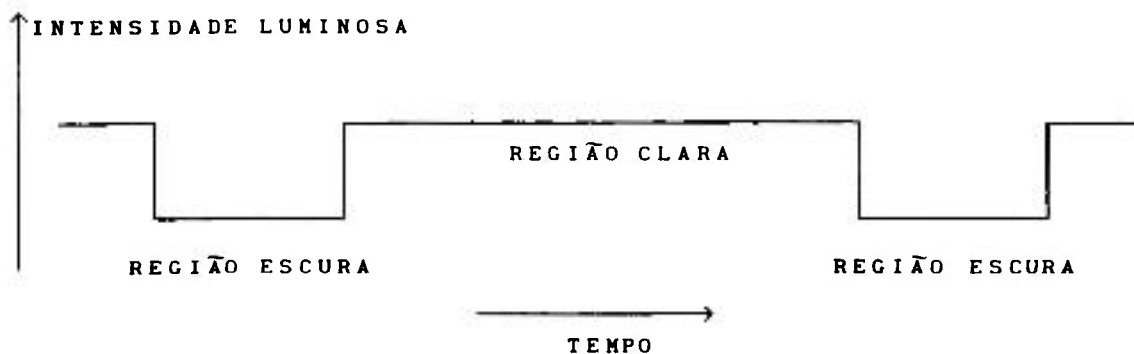


FIGURA II.2 - Esquema ilustrando evolução hipotética dos sinais advindos do sistema de detecção.

O tempo de contato entre o metal líquido e a roda é de vital importância no processo. No caso dos metais amorfos, por exemplo, se a tira destacar-se da roda muito cedo poderão ocorrer cristalizações e decomposições de fases, já no estado sólido.

A textura, rugosidade e limpeza da roda influem decisivamente sobre a forma e a qualidade do produto final. O uso ininterrupto do equipamento é um problema sério do ponto de vista comercial, paradas sucessivas são necessárias para polimento e limpeza da superfície da roda. Um dos meios para minimizar estas paradas pode estar em se utilizar um cilindro, ao invés de uma roda, e varrer-se a área útil a cada etapa da produção.

#### *Atmosfera*

A etapa final de produção da tira pode ser executada em diversos meios, como: ar, gás inerte ou gás reativo, dependendo do tipo de metal e das características específicas do produto final desejadas. As ligas sujeitas à oxidação podem ser produzidas numa câmara contendo gás inerte ou evacuada. A atmosfera, na qual o fluxo de metal líquido é solidificado, influencia a qualidade do produto final, no que tange a superfície da tira e definição das bordas. No presente trabalho, o metal líquido foi resfriado ao ar.

## II.2 - PRODUÇÃO DE TIRAS SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE

### II.2.1 - TESTES PRELIMINARES

A fim de obter-se as melhores condições para o processamento dos materiais solidificados rapidamente, através do processo CBMS, foram feitos diversos testes com vários metais e ligas, a saber: Cu, Pb, Al, Al-Cu, Ni-Co, Ag-Cu-Sn, Ni-Al e aços comerciais, entre outros.

A determinação dos parâmetros que melhor se adaptam ao processo partiram de dados disponíveis na literatura [2,40], modificados conforme a evolução dos resultados obtidos nos testes preliminares. Uma vez que os parâmetros do processo influenciam

decisivamente a forma e a qualidade do produto final, foi feito um breve estudo de como essas variáveis podem ser modificadas e como o produto final está relacionado com estas variáveis de processo. Atenção maior foi dada à influência da velocidade periférica da roda,  $V$ , sobre a espessura da tira,  $\delta$ , e sua relação com a taxa de resfriamento no processo.

No equipamento CBMS como desenvolvido pode-se variar independentemente alguns parâmetros experimentais, como:

- velocidade periférica da roda;
- pressão de ejeção;
- distância cadinho-roda e
- diâmetro do orifício no cadinho.

A melhor condição para o processamento dos materiais apresentados, frente às experiências realizadas é sumarizada na tabela II.1:

TABELA II.1 - PARÂMETROS OTIMIZADOS DO PROCESSO CBMS

|                                 |                          |
|---------------------------------|--------------------------|
| velocidade periférica da roda   | 6 - 30 m.s <sup>-1</sup> |
| pressão de ejeção               | 0,10 - 0,20 bar          |
| distância cadinho-roda          | 30 - 50 mm               |
| diâmetro do orifício do cadinho | 0,8 - 1,5 mm             |

No atual estágio de experimentação e com a faixa de variações dos parâmetros do processo, conforme vê-se acima (tabela II.1), não foi observada uma relação segura entre as dimensões da tira e as variáveis: pressão de ejeção, distância cadinho-roda e diâmetro do orifício. Porém, de um modo geral, o aumento no valor que caracteriza esses parâmetros provoca alargamento da tira.

A incisiva influência da velocidade periférica da roda sobre a espessura da tira, no equipamento em questão, pode ser visualizada com o uso do gráfico da figura II.3. Conforme vê-se, as características da curva permitem verificar o raciocínio que resulta na equação I.14 do presente trabalho. Também, pode-se verificar que o gráfico apresentado mostra-se em conformidade com os resultados obtidos por Vincent [14] e Locci [15], como viu-se na figura I.7.

### II.2.3 - ELABORAÇÃO DAS TIRAS DE ALUMINETOS DE NÍQUEL

Após a determinação das melhores condições para o processamento de tiras de Ni-Al, procedeu-se a produção das tiras no intervalo de composições entre 68 e 90 % at Ni, com diferentes micro-adições de boro: 0, 200, 2000 e 4000 ppm em peso, ou seja, 0, 0,1, 1,2 e 1,9 % at B.

Níquel, alumínio e boro (na forma de NiB) de pureza comercial foram utilizados na elaboração das tiras intermetálicas, utilizadas no presente trabalho. Na tabela II.2, são apresentadas as análises químicas dos materiais de partida.

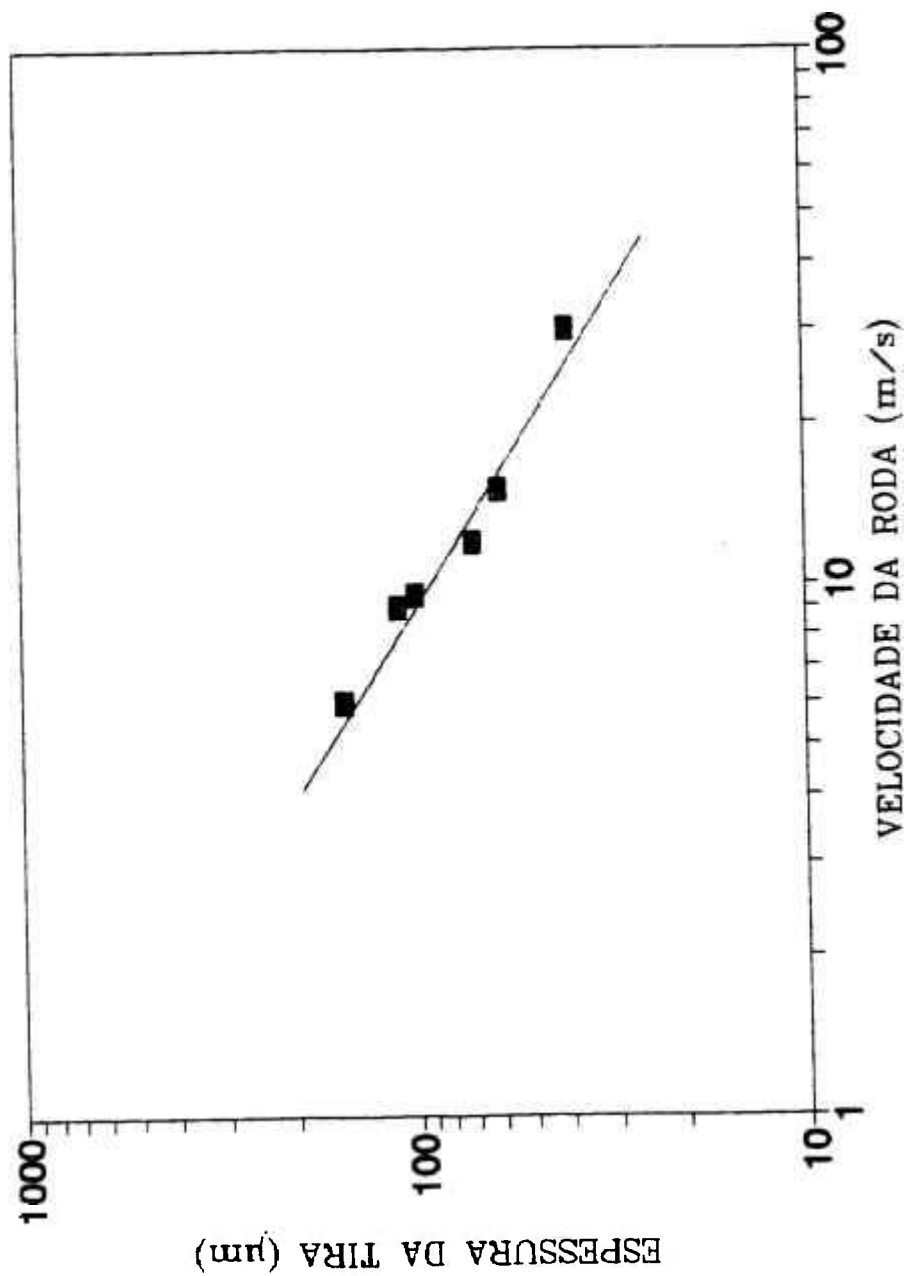


FIGURA II.3 - Gráfico: Relação entre velocidade da roda e espessura da tira.

TABELA II.2 - RESULTADO DAS ANÁLISES DE IMPUREZAS  
NOS MATERIAIS DE PARTIDA (% at)

| ELEMENTO | Ni     | Al     | NiB    |
|----------|--------|--------|--------|
| B        | <0,004 | 0,0003 | 54,7   |
| P        | 1,5    | -      | 0,31   |
| Fe       | 0,032  | -      | 0,15   |
| Cr       | <0,006 | <0,007 | 0,03   |
| Ni       | -      | 0,015  | -      |
| Zn       | <0,20  | 0,020  | <0,31  |
| Si       | <0,008 | <0,030 | <0,012 |
| Al       | 0,20   | -      | 0,08   |
| Mn       | <0,002 | 0,001  | 0,006  |
| Mg       | 0,06   | <0,010 | 0,09   |
| Pb       | <0,006 | <0,010 | <0,009 |
| Sn       | <0,004 | <0,003 | <0,006 |
| Bi       | <0,002 | <0,5   | <0,003 |
| V        | <0,004 | <0,015 | 0,006  |
| Cu       | 0,008  | 0,050  | 0,009  |
| Co       | 0,02   | -      | <0,009 |
| Ca       | 0,10   | 0,050  | 0,03   |
| Sb       | <0,006 | 0,001  | <0,009 |
| C        | 0,052  | 0,024  | 0,325  |
| S        | 0,003  | 0,001  | 0,002  |

Uma vez que a composição química estabelece-se como um fator de correlacionamento entre a microestrutura e as propriedades mecânicas, a homogeneidade química ao longo da extensão da tira é um fator muito importante.

A fim de reduzir-se quaisquer descontinuidades composicionais procedeu-se a uma etapa intermediária ao processo de obtenção da tira: um pré-lingotamento.

Os materiais de partida Ni, Al e B (na forma de NiB) são colocados no cadinhos e pré-aquecidos sob passagem de um fluxo constante de argônio. Os materiais são, então, fundidos dentro do cadinho do CBMS e injetados dentro de uma mini-lingoteira de aço com 10 mm de diâmetro interno. Após o mini-lingote ter-se resfriado, ele é novamente colocado dentro do cadinho. Esse material é novamente fundido e vazado sobre a superfície da roda para produção da tira.

Para determinar a eficiência do processo escolheu-se duas tiras com composições próximas, para análise química de diferentes regiões ao longo das mesmas. Tem-se assim:

TIRA A - [composição nominal: 77 % Ni, 1,2 % B (% at)  
amostra A<sub>1</sub> - extremo da tira  
amostra A<sub>2</sub> - centro da tira  
amostra A<sub>3</sub> - extremo da tira  
OBSERVAÇÃO: foi utilizado o pré-lingotamento

TIRA B - [composição nominal: 76 % Ni, 0,2 % B (% at)  
amostra B<sub>1</sub> - extremo da tira  
amostra B<sub>2</sub> - centro da tira  
amostra B<sub>3</sub> - extremo da tira  
OBSERVAÇÃO: não foi utilizado o pré-lingotamento

Para a determinação dos valores correspondentes às composições químicas das amostras utilizou-se a técnica de Espectrometria de Plasma (ICP/AES). O procedimento adotado para a solubilização das amostras será descrito mais adiante (item II.3.6).

Os resultados obtidos para o teor de Ni e B nas ligas analisadas são apresentados na tabela II.3.

TABELA II.3 - COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

| %at    | A       |        | B       |         |
|--------|---------|--------|---------|---------|
|        | % Ni    | % B    | % Ni    | % B     |
| 1      | 78,65   | 1,27   | 77,21   | 0,23    |
| 2      | 79,67   | 1,05   | 76,61   | 0,33    |
| 3      | 78,67   | 1,32   | 76,23   | 0,23    |
| MÉDIA* | 79,0(6) | 1,2(1) | 76,7(5) | 0,26(6) |

aluminio = balanço

\* o número entre parêntesis corresponde ao desvio padrão  
[79,0(6) = 79,0 ± 0,6]

Evidencia-se claramente uma diminuição no teor de Al durante a fusão, provavelmente ocasionada por dois fatores: evaporação e formação de óxido preso à parede do cadinho.

Nota-se que as duas composições, embora deslocadas de seu valor nominal, apresentam uma certa compatibilidade entre si. Na amostra A o desvio padrão do teor de Ni na extensão da tira é de 0,6 %, enquanto na amostra B é de 0,5 %. Valores relativamente baixos.

Observando-se os valores obtidos pode-se constatar que a liga não-lingotada (B) apresenta um discreto decréscimo composicional no teor de Ni. Embora os dados sejam insuficientes, há uma ligeira tendência de variação no teor de Ni ao longo da amostra B resultante do processamento.

Em linhas gerais, ambos os procedimentos resultaram em tiras com composição razoavelmente uniforme ao longo do comprimento da mesma.

A fim de garantir reprodutibilidade aos resultados, tanto microestruturais como mecânicos, todas as tiras fabricadas, para o estudo do item c da proposta de trabalho (veja os objetivos no final do capítulo I), foram elaboradas seguindo as condições de processamento apresentadas na tabela II.4.

TABELA II.4 - CONDIÇÕES DO PROCESSAMENTO NAS TIRAS  
DE Ni-Al E Ni-Al-B

|                                 |                      |
|---------------------------------|----------------------|
| velocidade periférica da roda   | 15 m.s <sup>-1</sup> |
| pressão de ejeção               | 0,15 bar             |
| distância cadinho-roda          | 30 mm                |
| diâmetro do orifício do cadinho | 1 mm                 |

A espessura da tira foi indiretamente controlada pela velocidade periférica da roda, de forma que, para a condição  $V = 15 \text{ m.s}^{-1}$ , obtém-se  $100 \pm 20 \mu\text{m}$  de espessura da tira (veja a figura II.3). Utilizando os dados dos autores anteriormente citados [14,15], pode-se presumir um intervalo de taxas de resfriamento compreendida entre 1,2 e  $3,0 \cdot 10^5 \text{ K/s}$ , para a espessura na faixa de 120 a  $80 \mu\text{m}$ , respectivamente.

Na fotografia apresentada na figura II.4, observa-se o equipamento em operação. Vê-se claramente a faixa incandescente formada quando da ejeção da tira da superfície da roda.

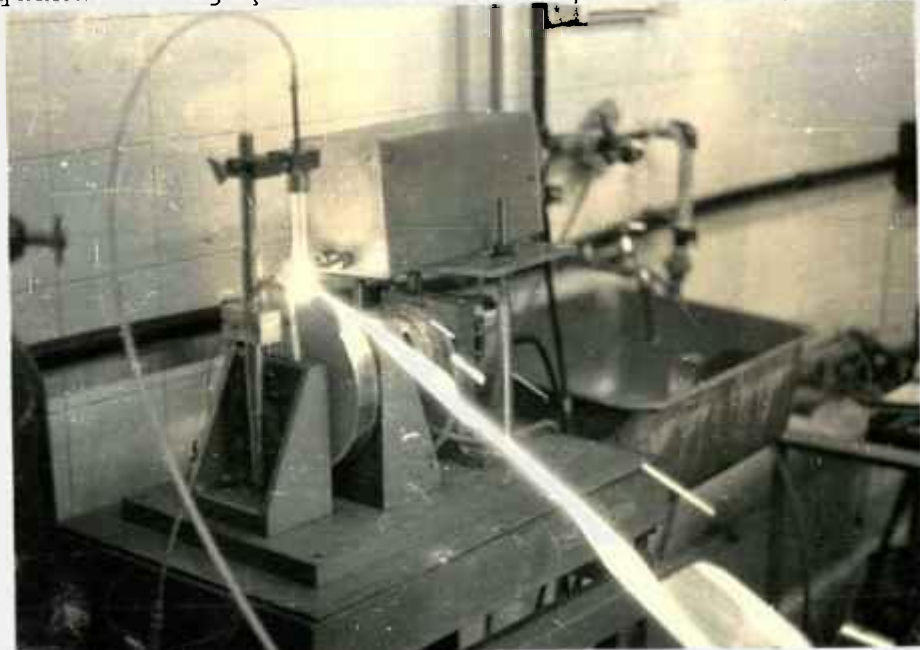


FIGURA II.4 - Fotografia mostrando o CBMS em operação.

Através da fotografia pode-se obter dois importantes dados do processo [10], o ângulo de contato entre o filete e a roda e o tempo de contato. Define-se o ângulo de contato  $\phi$  como aquele descrito pelo filete sobre a superfície da roda, entre o ponto central de formação da poça e o ângulo de destaque. Da mesma forma, o tempo de contato entre o metal e a roda,  $\tau$ , pode ser definido como o intervalo de tempo durante o qual o filete esteve em contato direto com a superfície da roda (figura II.5).

Assim:

$$\tau = 0,0017 \cdot \phi / V \quad (\text{II.1})$$

onde:  $\phi$  = ângulo [graus];

$V$  = velocidade [m/s];

$\tau$  = tempo de contato metal-roda [s];

0,0017 = perímetro da roda (0,628 m) dividido por 360 [graus].

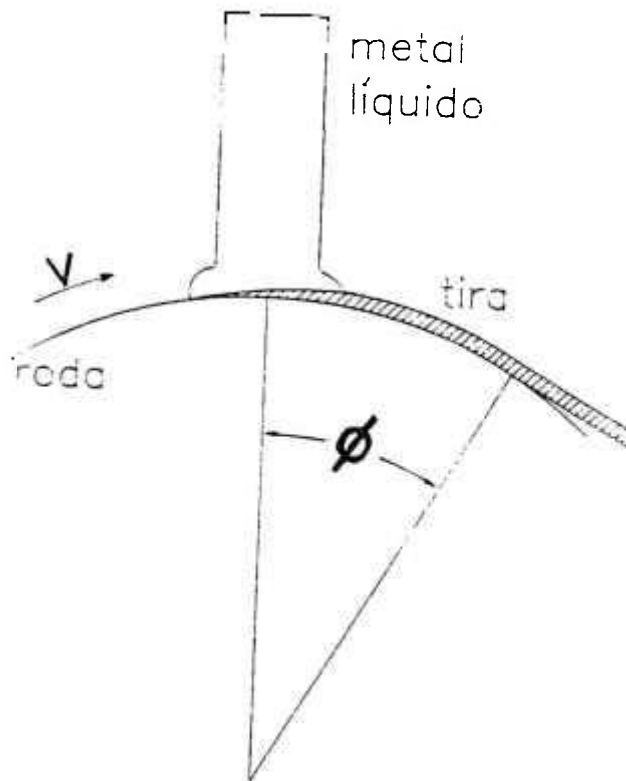


FIGURA II.5 - Formação da tira e definição do ângulo de contato.

O experimento registrado na fotografia da figura II.4, foi realizado sob uma velocidade periférica da roda de 8,4 m/s.

Através da fotografia e considerando as escalas e projeções, obteve-se os seguintes resultados:

|                                 |                          |
|---------------------------------|--------------------------|
| ângulo de contato .....         | 36°                      |
| tempo de contato metal-roda ... | 7,5 . 10 <sup>-3</sup> s |

Se as relações entre o tempo de contato e a temperatura da tira determinado por Gillen e Cantor forem suficientemente confiáveis (veja a figura I.10). Pode-se estimar que a temperatura da tira após 7,5 ms é de cerca de 870°C. Assim, obtém-se uma taxa de resfriamento igual à 1,0 . 10<sup>5</sup> °C/s. Completamente compatível com as estimativas anteriores. A tira, produzida neste experimento, tem uma espessura de 140 ± 60 μm.

Na figura II.6 observa-se a fotografia de uma tira de Ni<sub>3</sub>Al conforme elaborada.

Embora o equipamento construído seja simples do ponto de vista dos recursos utilizados, uma enorme gama de materiais pode ser processado.

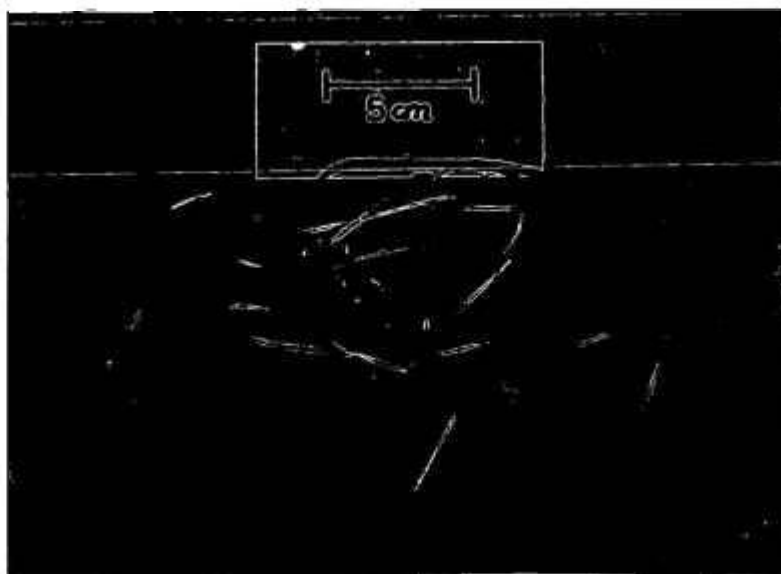


FIGURA II.6 - Fotografia de uma tira de Ni<sub>3</sub>Al(B) produzida.

## II.3 - TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A fim de analisar-se a microestrutura das tiras solidificadas rapidamente, na condição como fabricadas, utilizou-se: Difração de Raios-X (DRX), Metalografia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A determinação da composição química das tiras produzidas foram efetuadas por Microsonda Eletrônica (MSE) e Espectrometria de Plasma (EP).

### II.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Análises por difração de raios-X são de grande importância na identificação das fases nos materiais e permitiram o estudo da estrutura cristalina das fases presentes nas tiras. As técnicas de análise por DRX foram usadas, também, na determinação do grau de ordenação das ligas de Ni-Al. Utilizou-se, no presente estudo, um equipamento de difração de raios-X Rigaku-Denki composto de gerador modelo DC-10 e goniômetro modelo SG-8. O equipamento foi operado sob 40 kV de tensão e corrente de filamento de 20 mA. Utilizou-se um ânodo de cobre para geração do feixe de raios-X. A radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) foi obtida com o uso de um filtro de Ni posicionado no caminho do feixe difratado. Na figura II.7 observa-se o espectro típico de uma amostra da liga ordenada  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

O grau de ordem a longa distância,  $S$ , foi medido a partir das intensidades das raia do espectro de difração de raios-X nas amostras que apresentaram raia de super-estrutura.

Utilizou-se os picos da raia de super-estrutura (100) e da raia fundamental (200), por eliminarem o efeito de uma direção preferencial de reflexões (textura). Assim a equação I.21 pode ser escrita:

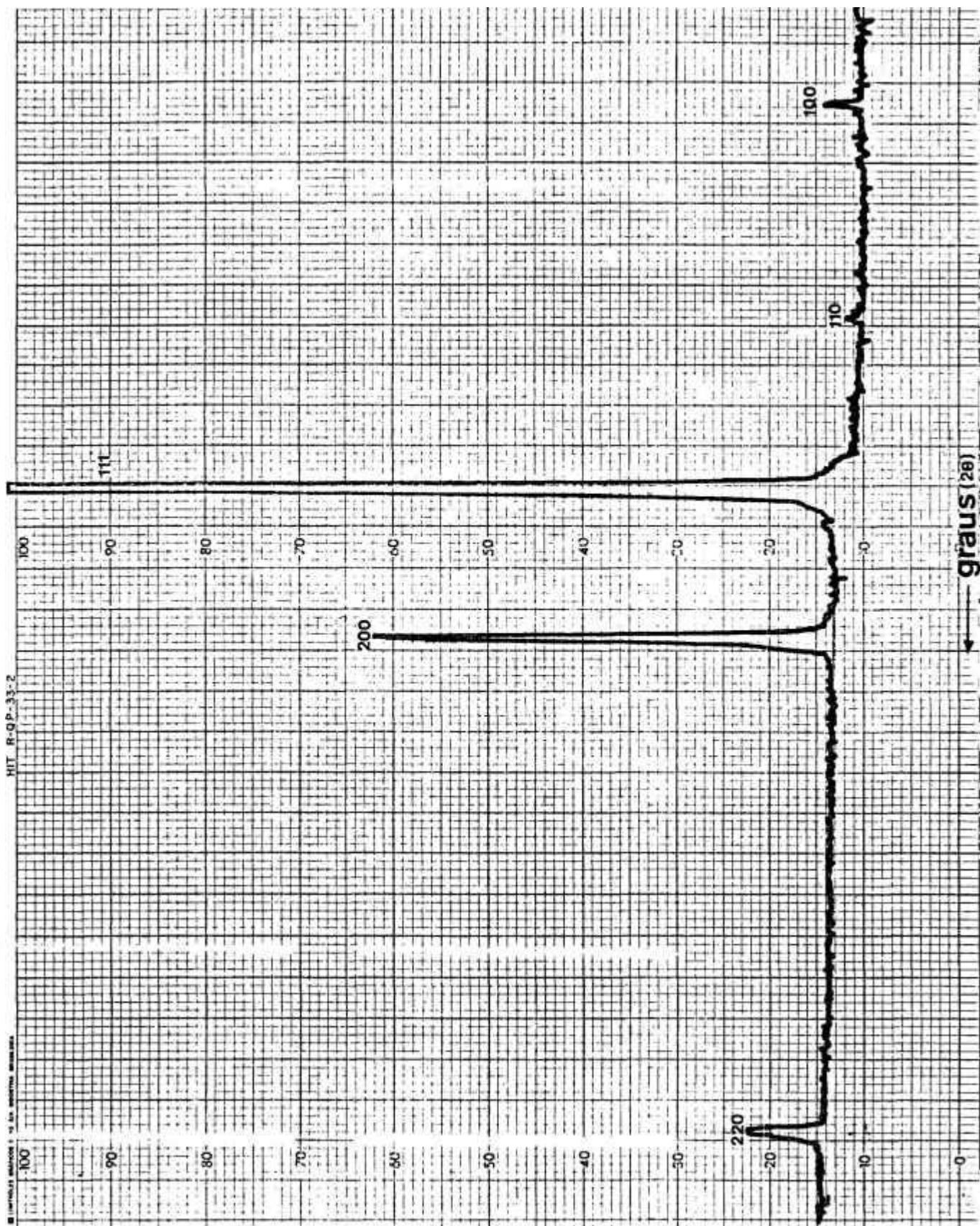


Figura II.7 - Espectro de DRX típico da fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.

$$S^2 = R \cdot \frac{I_{100}}{I_{200}} \quad (\text{II.2})$$

onde:  $R \equiv$  uma constante calculada para um estado de completa ordenação

$I_{100}$  e  $I_{200}$   $\equiv$  são as intensidades difratadas pelas raiais (100) e (200)

Se a condição  $S = 1$  (máxima ordenação) for assumida, tem-se:

$$R = \frac{I_{(200)}}{I_{(100)}} \quad (\text{II.3})$$

Esses valores podem ser facilmente calculados através da expressão I.15:

$$I_{hkl} = I_0 \cdot (F_{hkl})^2 \cdot m \cdot L_p \cdot \exp(-2.M) \quad (\text{I.15})$$

Substituindo-se a equação I.15 na II.2, vê-se que os fatores  $I_0$ ,  $m$  e  $\exp(-2M)$  são eliminados, pois a intensidade do feixe sobre os dois planos é a mesma, o fator de multiplicidade dos planos (100) e (200) é o mesmo ( $m = 6$ ) e a temperatura não varia (ambiente). Assim:

$$R = \frac{(F_{200})^2 \cdot L_p^{200}}{(F_{100})^2 \cdot L_p^{100}} \quad (\text{II.4})$$

Utilizando os dados das equações I.19, tem-se:

$$R = \frac{(f_{Al} + 3f_{Ni})^2 \cdot L_p^{200}}{(f_{Al} - f_{Ni})^2 \cdot L_p^{100}} \quad (II.5)$$

Para uma radiação de  $CuK\alpha$  ( $\bar{\lambda} = 1,54178 \text{ \AA}$ ), pode-se utilizar a tabela II.5:

TABELA II.5 - DADOS PARA O CÁLCULO DO FATOR R [25]:

| PLANOS   |  |
|--|--|
| (100)  | (200)  |
| $\theta_{100} = 12,4^\circ$<br>$f_{Al} = 11,23$<br>$f_{Ni} = 25,80$<br>$L_p^{100} = 40,50$ | $\theta_{200} = 25,4^\circ$<br>$f_{Al} = 7,88$<br>$f_{Ni} = 18,73$<br>$L_p^{200} = 8,42$ |

Utilizando-se os valores acima na equação II.4, obtém-se o valor de  $R = 2,28$ , assim a equação I.4 pode ser escrita:

$$S = 1,5 \sqrt{\frac{I_{(100)}}{I_{(200)}}} \quad (II.6)$$

NOTA: Para a determinação do parâmetro de rede nas estruturas cúbicas, tanto por difração de raios-X como por microscopia eletrônica de transmissão, utilizou-se a seguinte relação [25]:

$$a = \frac{d}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

onde a  $\equiv$  parâmetro de rede (Å)

d  $\equiv$  distância interplanares (Å)

h,k,l  $\equiv$  índices de Miller

### II.3.2 - METALOGRAFIA ÓPTICA (MO)

A observação das macroestruturas por metalografia óptica representou uma fonte limitada de dados a respeito das estruturas presentes, pois os grãos são muito pequenos. Porém, as macrografias obtidas foram úteis para a elucidação do processo de formação das tiras. Amostras foram preparadas pelo procedimento convencional e atacadas com reagente de Marble para a observação em um microscópio metalográfico marca Zeiss.

### II.3.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise superficial, tanto das superfícies das tiras, como da superfície de fratura foi realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura. Utilizou-se, para tanto, os modelos Cambrigde S-4 e Phillips XL-30.

Utilizou-se um equipamento que permite análise composicional por dispersão de energia (EDAX), em uma superfície de fratura no M.E.V. Phillips XL-30.

### II.3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A fim de analisar-se mais pormenorizadamente a microestrutura das tiras de aluminetos de níquel solidificados rapidamente, utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEOL-200C, operando sob tensão de 200 kV.

Para a preparação de lâminas finas observáveis sob MET, utilizou-se as seguintes etapas:

- a) Seleção e corte de amostras das tiras na forma de quadriláteros com cerca de 3 mm, na maior diagonal;
- b) Lento e cuidadoso polimento das superfícies das amostras, com lixa 600, para eliminação de irregularidades grosseiras da superfície, o que prejudicaria o afinamento;
- c) Preparação das áreas finas, através de jato duplo eletrolítico em um equipamento Tenupol, com o uso de uma solução de 10 % de ácido perclórico em etanol, à  $-30^{\circ}\text{C}$ ;

Algumas amostras de Ni-Al apresentaram uma espessa camada de óxido após o polimento eletrolítico. Estas amostras foram colocadas dentro de um Becker com solução de 50 % HCl em água de-ionizada, sob agitação ultrassônica, para a remoção dos resíduos.

Para a análise dos padrões de difração eletrônica utilizou-se uma constante de câmera ( $\lambda L$ ) igual a 18,4 mm.Å.

### II.3.5 - MICROSSONDA ELETRÔNICA (MSE)

Na análise por microsonda eletrônica um feixe colimado de elétrons é lançado sobre a amostra, que sofre uma série de interações com este, como mostrado na figura II.8. Um equipamento que faz a separação das diversas intensidades dos comprimentos de onda dos raios-X, provenientes da amostra, fornece uma análise quantitativa dos átomos presentes na amostra. A análise química das amostras das tiras produzidas no CBMS foram realizadas em dez campos diferentes sobre a extensão da tira e a composição foi calculada a partir da média dos valores encontrados.

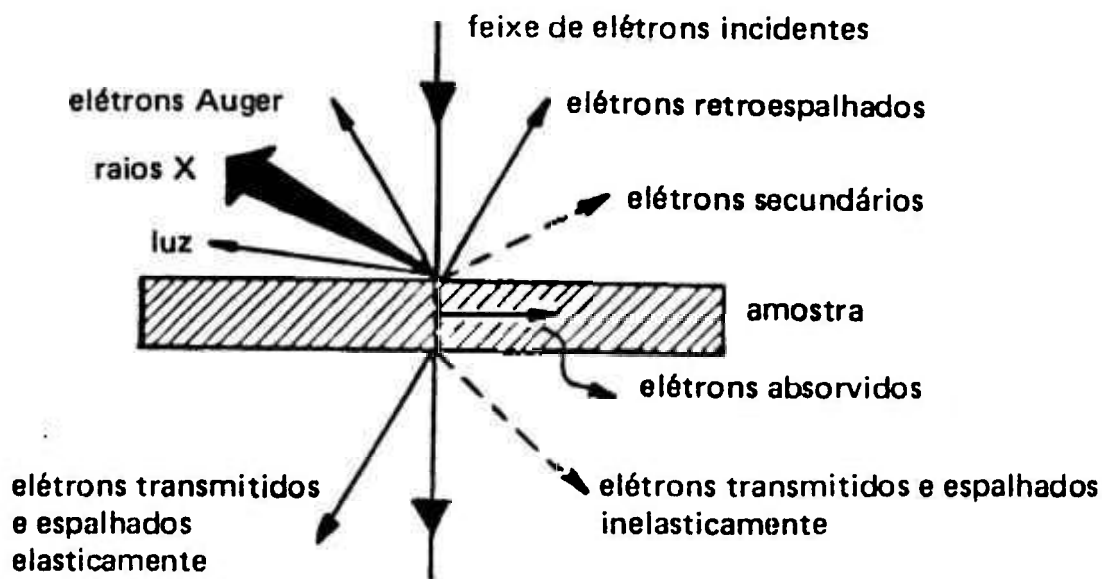


FIGURA II.8 - Interações entre o feixe de elétrons e a matéria.

### II.3.6 - ESPECTROMETRIA DE PLASMA (EP)

Na técnica EP, também conhecida pela sigla ICP/AES (Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado), a tira, após dissolvida em meio ácido, é solubilizada em água pura. A solução é nebulizada em forma de aerosol e excitada por meio de uma chama. Desta forma, a excitação provoca colisão entre os átomos-íons da amostra e os elétrons-íons da chama de argônio. Na desexcitação, uma parte da energia é devolvida ao meio sob forma de radiação eletromagnética gerada pelas transições eletrônicas. Os comprimentos de onda são característicos dos diferentes elementos, enquanto a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento.

Quanto à solubilização das amostras de Ni-Al-B, alguns detalhes importantes devem ser levados em consideração. O ácido nítrico utilizado para a dissolução das tiras pode carregar um

teor de boro, como resultado de contato prolongado com boro-silicatos, como, por exemplo, o vidro.

A fim de eliminar-se possíveis interferências, procedeu-se à solubilização das tiras, previamente pesadas, em Becker de poliuretano. Utilizou-se para tal uma pequena porção de HCl ( $\approx$  5 ml) levemente aquecida ( $\approx$  50°C). Acima do Becker foi colocado um vidro de relógio revestido de poliestireno. Após a dissolução, o soluto é solubilizado em cerca de 50 ml de água destilada e remetida à análise.

#### II.4 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Tiras de aluminetos de níquel solidificados rapidamente, na condição como fabricadas, tiveram suas propriedades mecânicas determinadas em ensaio de tração executados na temperatura ambiente. Para tanto, utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos marca INSTRON - 1115 (cap. 10 Ton).

Um dos problemas encontrados na execução do ensaio deveu-se às condições críticas que são impostas às tiras sob tração, a saber:

As tiras como fabricadas possuem irregularidades, tanto nas bordas quanto na superfície, e podem inclusive, apresentar porosidades. Portanto, a concentração de tensões no corpo de prova é um problema difícil de se solucionar;

A morfologia de solidificação também pode causar diferenças entre o valor real e o medido, principalmente na ductilidade do material. Deve-se destacar que, pela ductilidade de um dado material, se entende sua capacidade extensiva de deformar plasticamente. E isso não é uma propriedade fundamental do material porque a deformação plástica, antes da fratura, é uma função do estado de tensões, bem como da taxa de deformação, temperatura, ambiente e história.

Carro e Flanagan [41] mostraram que corpos de prova de aluminetos de níquel solidificados rapidamente podem ser ensaiados na forma de folhas finas, com resultados consistentes com aqueles obtidos de corpos de prova normalizados.

A fim de minimizar os problemas acarretados pela irregularidade superficial, as tiras foram levemente polidas com lixa 600. Ainda, utilizou-se tamanhos de corpo de prova (tira) em torno de 10 mm, diminuindo assim possíveis diferenças na secção longitudinal do corpo.

As condições de operação do equipamento e corpo-de-prova estão apresentados na tabela II.6.

TABELA II.6 - PARÂMETROS DO ENSAIO DE TRAÇÃO NAS TIRAS

|                            |                                     |
|----------------------------|-------------------------------------|
| Célula de carga            | 500 kg                              |
| Velocidade da ponte        | 0,1 mm/min                          |
| Velocidade do papel        | 10 mm/min                           |
| Comprimento do c.p.        | 10 mm                               |
| Taxa de deformação nominal | $1,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| Temperatura                | ambiente                            |
| Atmosfera                  | ar                                  |

O cálculo da área do corpo de prova foi efetuado pela média das espessuras medidas, 3 vezes em micrômetro, e pela menor largura da tira, medida em paquímetro. Os valores do limite de escoamento após deformação plástica de 0,2 % ( $\sigma_y$ ) e deformação plástica total,  $E_p$ , (ductilidade) foram obtidos a partir do gráfico tensão-deformação nominal do ensaio. Os valores de  $\sigma_y$  e  $E_p$  foram obtidos como resultado de três ensaios independentes.

O erro na determinação da área do corpo de prova, levando-se em consideração, apenas, os erros nas aferições pelos instrumentos de medida é baixa ( $\cong 6 \%$ )

### III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

#### III.1 - MACROESTRUTURA E SUPERFÍCIE DAS TIRAS

Na fotomicrografia ilustrada na figura III.1, observa-se que as geometrias dos grãos da tira tem formato característico de polígonos. Na amostra fotografada, o tamanho médio de grão (sob corte transversal) é de  $9 \pm 2 \mu\text{m}$ , para a liga contendo 82,1 % at Ni. Na secção longitudinal da tira, após polimento e ataque, observa-se uma região colunar (fig III.2) e a presença de uma fina zona coquilhada na superfície que contactou diretamente com o substrato (figura III.3). A zona de finos grãos equiaxiais tem cerca de  $3 \mu\text{m}$  de espessura, com grãos de aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$  de diâmetro. Nota-se que essas características são observadas em todas as amostras analisadas por metalografia óptica na faixa de composições entre 68 e 90 % at Ni, estudadas.

Na figura III.4, o tamanho médio dos grãos analisados é relacionado com a composição da liga. Embora, algumas vezes, o valor do tamanho de grão tenha sido obtido por MET, de alguns poucos grãos e, portanto, sujeito a uma margem de erro considerável, nota-se uma diminuição do tamanho médio de grão para uma composição levemente hipo-estequiométrica, em cerca de 74,5 % at Ni.

As tiras produzidas pelo método CBMS possuem certas irregularidades superficiais intrínsecas ao processo. A presença de sulcos na superfície inferior (a que entra em contato diretamente com o sorvedouro de calor) está associada ao aprisionamento de gases e com irregularidades na superfície da roda. Esses sulcos são longitudinais na direção de saída da tira (figura III.5). Assim como ocorre com a superfície inferior, a superfície superior (que não entra em contato direto com a roda) possui irregularidades devido, principalmente, a instabilidades no fluxo de metal líquido e irregularidades na frente de solidificação.

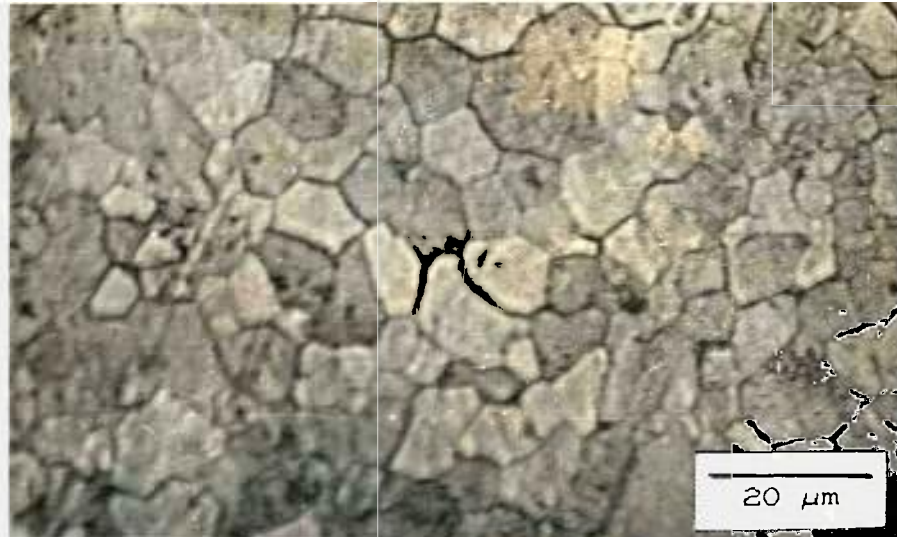


FIGURA III.1 - Fotomicrografia óptica da superfície de uma amostra da tira contendo 82,1 % at Ni.



FIGURA III.2 - Fotomicrografia óptica da secção longitudinal de uma amostra da tira contendo 82,1 % at Ni.



FIGURA III.3 - Fotomicrografia óptica (fora de foco) da secção longitudinal de uma amostra mostrando a zona equiaxial (seta).

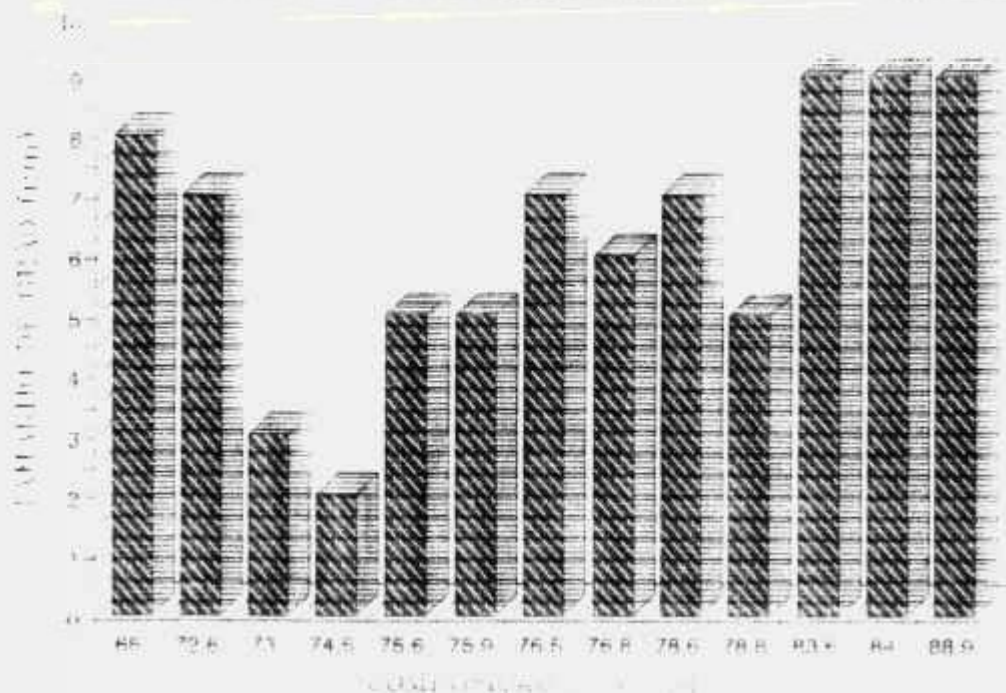


FIGURA III.4 - Histograma: tamanho médio de grão em função da composição da tira.



FIGURA III.5 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície inferior de amostra da tira contendo 76,1 % at Ni.

As regiões interiores aos sulcos na superfície inferior são preenchidas por finas dendritas, como ilustrado na figura III.6.

Já a superfície superior, apresenta uma topografia composta por "vales e patamares" com maior irregularidade do que aqueles observados na outra face. Tanto dentro dos vales, como na extensão dos patamares observam-se finas dendritas (fig III.7). Na figura III.7 observa-se, que o espaçamento médio entre os ramos das dendritas,  $\lambda$ , é igual a  $0,5 \mu\text{m}$  para a amostra contendo 76,1 % Ni.

Utilizando-se o valor do espaçamento médio entre os ramos das dendritas, conforme obtido a partir da micrografia exibida na figura III.7,  $\lambda \cong 0,5 \mu\text{m}$ , e correlacionando-se com a figura I.9, pode-se estimar uma taxa de resfriamento em torno de  $10^5 \text{ K/s}$ . Porém, deve-se ressaltar que as diferenças de composição da liga em estudo (Ni-Al) e da super-liga utilizada no trabalho que gerou o gráfico I.9 não permitem afirmar com certeza esse valor na taxa de resfriamento.

### III 2 - MODELO DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO DA TIRA

A presença de uma região de grãos finos na superfície inferior da tira pode ser explicada em termos de uma intensa competição entre os cristais inicialmente nucleados na superfície super-resfriada. Quando o metal líquido "molha" a superfície da roda, pequenos cristais tendem a nuclear e crescer rapidamente. Esses cristais formam-se sobre a superfície refrigerada e, também, dentro de uma determinada região próxima, devido ao grande super-resfriamento [42]. Esses cristais possuem orientações cristalográficas de crescimento ao acaso dentro do líquido. Porém, alguns cristais possuirão direções de crescimento mais favoráveis que outros e, portanto, crescerão mais rapidamente. Essa região de grãos finos caracteriza-se por grande homogeneidade química, bem próxima à do líquido precursor.

Com a diminuição da taxa de resfriamento nas posições mais internas do líquido, esses cristais de orientação mais



FIGURA III.6 - Micrografia eletrônica de varredura mostrando a região interior aos sulcos da face inferior de uma amostra da tira contendo 76,1 % at Ni.

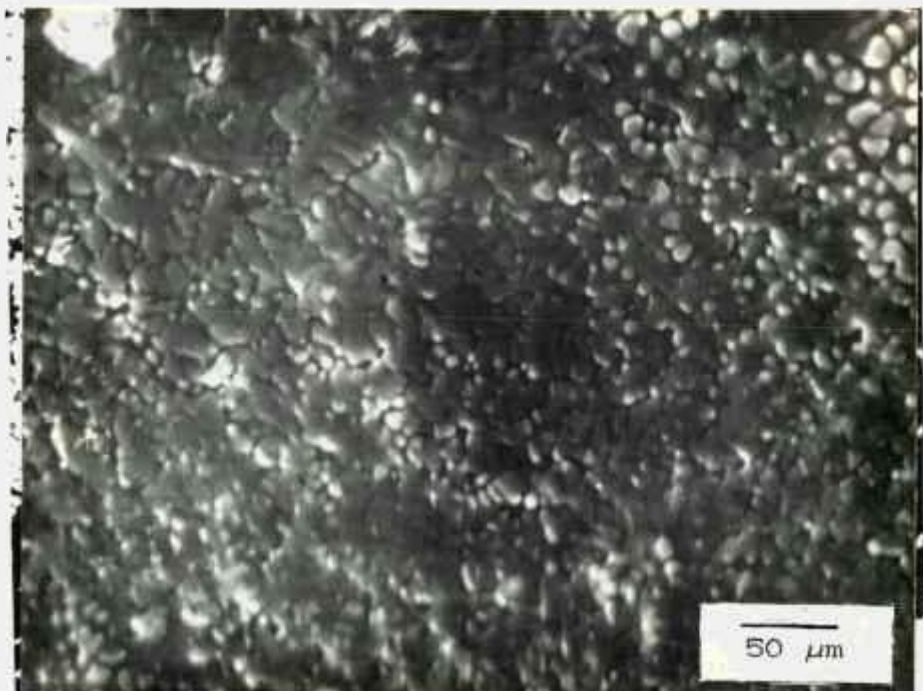


FIGURA III.7 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície superior de uma amostra da tira contendo 76,1 % at Ni.

privilegiada tendem a se alargar ("coarsening"), ocupando o espaço à frente dos cristais menos propensos ao crescimento, no sentido contrário ao gradiente de temperatura.

Esse procedimento de alargamento é auxiliado por uma parcela de calor liberado para o meio, devido à recalescência. Essa recalescência pode ocasionar, inclusive, uma parcial refusão do metal solidificado ou, ainda, causar o despreendimento de alguns ramos das dendritas devido à refusão de suas bases de sustentação.

Continuando o resfriamento, esses cristais privilegiados continuam a crescer. Porém, devido à diminuição da taxa de resfriamento a velocidade da interface sólido-líquido tende a diminuir e esta interface tende a tornar-se irregular. Neste ponto inicia-se o crescimento dendrítico. Esse crescimento dendrítico cessa quando ocorre o encontro das interfaces.

Os cristais primários, desfavoravelmente orientados, têm pouco tempo para crescer antes que temperaturas menores sejam alcançadas e a solidificação cesse por completo.

As diferenças observadas nos tamanhos médios dos grãos podem estar relacionadas ao processo de solidificação.

Na figura III.8, observa-se um representação esquemática do mecanismo de solidificação das tiras de Ni-Al, conforme proposto acima.

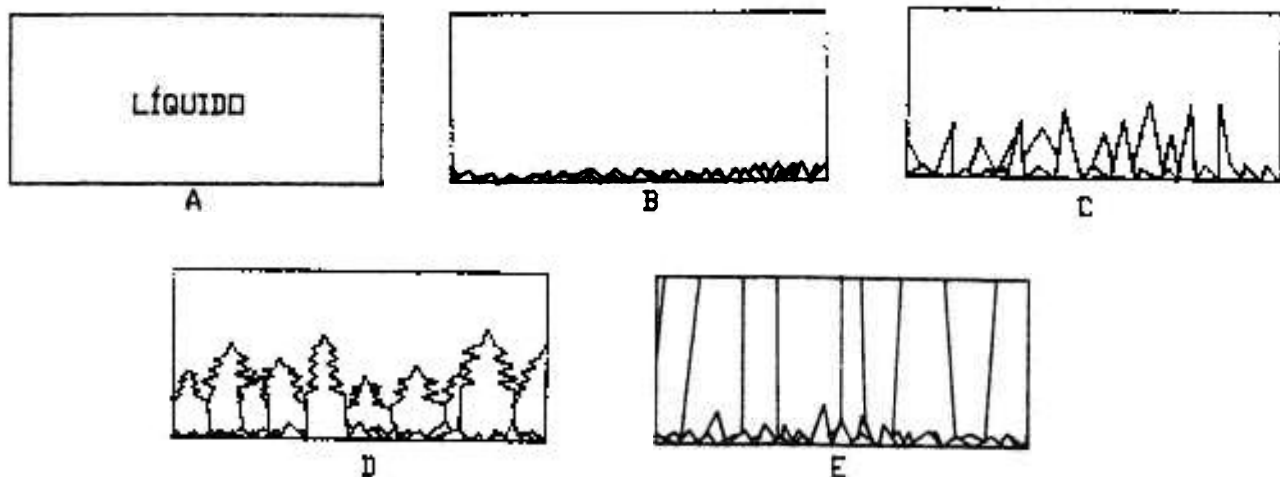


FIGURA III.8 - Evolução hipotética do mecanismo de solidificação da tira, conforme proposto.

### III.3 - ANÁLISE MICROESTRUTURAL

#### III.3.1 - DESCRIÇÃO DAS MICROESTRUTURAS

A seguir são apresentadas as principais características microestruturais observadas por meio de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), de amostras das tiras de Ni-Al e Ni-Al-B, na condição como elaboradas.

##### a) 68,0 % at Ni, sem boro

A análise por DRX da tira contendo 68 % Ni permite verificar que o material possui estrutura cristalina do tipo  $L1_0$  tetragonal com parâmetro de rede determinado em  $a = 3,70 \text{ \AA}$  e relação  $c/a = 0,9$ .

A microestrutura das tiras consiste de grãos com cerca de  $8 \text{ \mu m}$  de diâmetro, conforme medido por metalografia óptica. A análise por MET permite verificar que os grãos possuem lamelas de martensita em toda a sua extensão, conforme vê-se nas figuras III.9 e III.10. A largura média das lamelas de martensita situou-se em  $0,3 \text{ \mu m}$ . Conforme vê-se nas figuras III.9 e III.10, observou-se a presença de maclas internamente às ripas.

Uma vez que a fase  $\beta'$ -NiAl (martensita) é uma fase metaestável, foi observado a reversão do quadro de metaestabilidade, por meio de tratamentos térmicos e levantamento do espectro de DRX. Tratamentos isotérmicos à  $1000^\circ\text{C}$ , com duração de 2, 5 e 9 horas, realizados nas amostras das tiras como fabricadas, evidenciaram a transformação da fase metaestável  $\beta'$  para as fases de equilíbrio  $\gamma'$  e  $\beta$ .

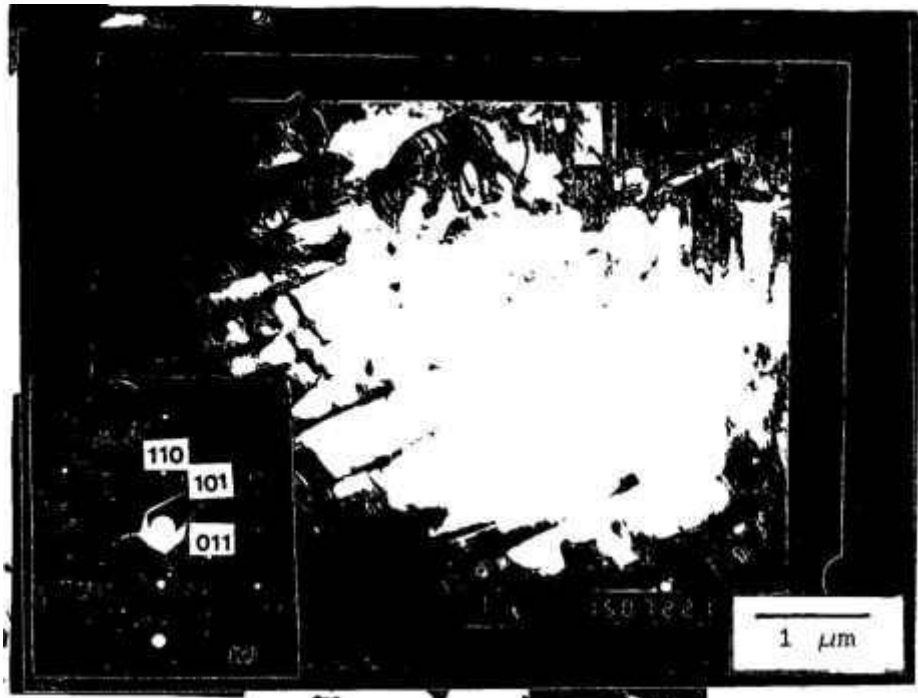


FIGURA III.9 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 68,0 % Ni. No destaque o padrão de difração da amostra.

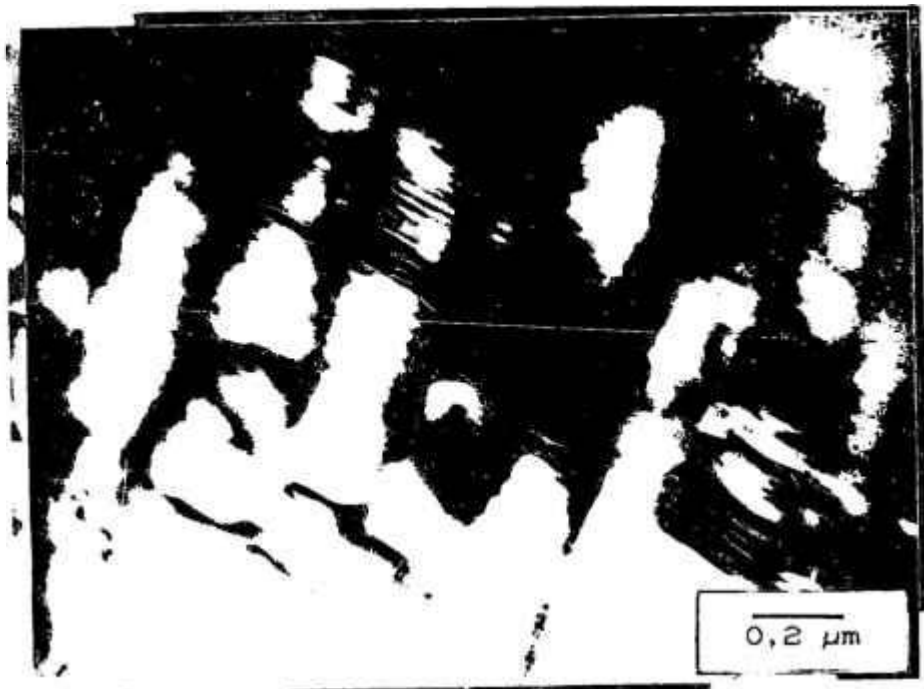


FIGURA III.10 - Micrografia eletrônica por transmissão: ripas macladas na tira com composição 68,0 % Ni.

b) 71,9 % Ni + 0,2 % peso B

A análise por DRX da amostra contendo 71,9 % at Ni permite verificar a presença das raias provenientes da estrutura  $L1_2$  da fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Observa-se, também, um pico extra de baixa intensidade situado em 3,3 Å.

A microestrutura típica da tira contendo 71,9 % Ni é apresentada na figura III.11 e consiste da fase ordenada  $\gamma'$  e uma segunda-fase. As partículas da segunda-fase tem tamanho médio de 0,2  $\mu\text{m}$  e ocorrem tanto no interior dos grãos, como nos contornos. Interiormente aos grãos, são observados uma alta densidade de discordâncias e domínios ordenados (DO's) com contraste fraco (figura III.12). As partículas de segunda-fase correspondem à fase martensítica,  $\beta'$ , contendo ripas de aproximadamente 10 nm de largura, conforme vê-se na figura III.13.



FIGURA III.11 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 71,9 % Ni.



FIGURA III.12 - Micrografia eletrônica por transmissão: mostrando APB's em contraste na amostra contendo 71,9 % Ni.

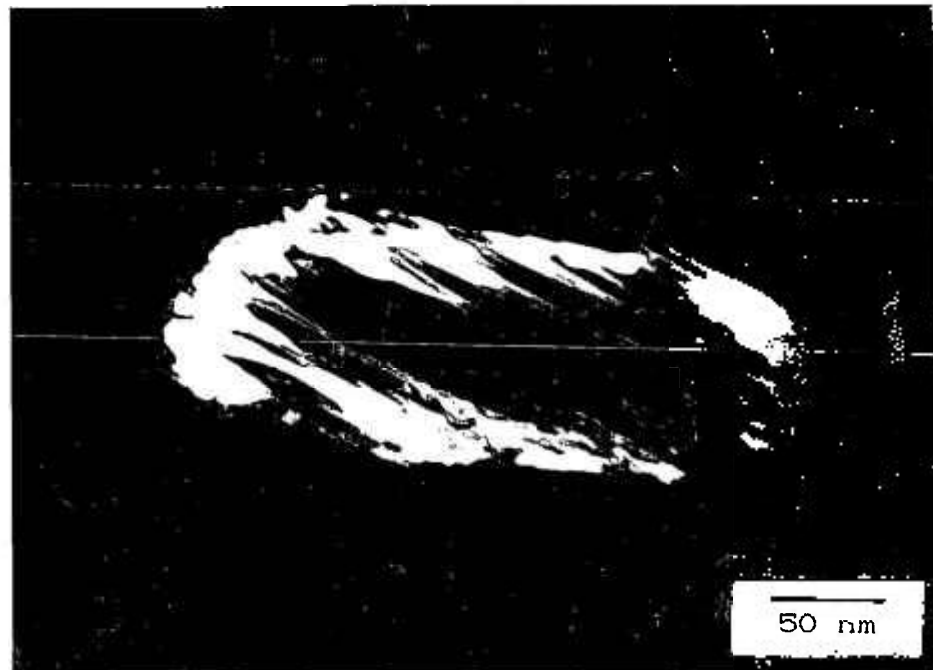


FIGURA III.13 - Micrografia eletrônica por transmissão: campo escuro, destacando a fase martensítica encontrada na liga com 71,9 % Ni.

c) 72,8 % Ni + 0,02 % peso B

Na análise por DRX, observam-se tão somente as raias pertencentes à fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al de estrutura L1<sub>2</sub>.

A priori, observa-se na microestrutura, por microscopia eletrônica de transmissão, grãos com cerca de 7  $\mu\text{m}$  e uma segunda fase que se aloca tanto nos contornos como nas regiões mais interiores do grão (figura III.14). Sob campo escuro, observam-se contornos de domínios ordenados (CDO's), principalmente nas regiões próximas aos contornos de grão, e discordâncias, que, no entanto, tendem a ocupar uma região mais central. (figura III.15). Em contraste, existem grãos onde, aparentemente, não observam-se CDO's

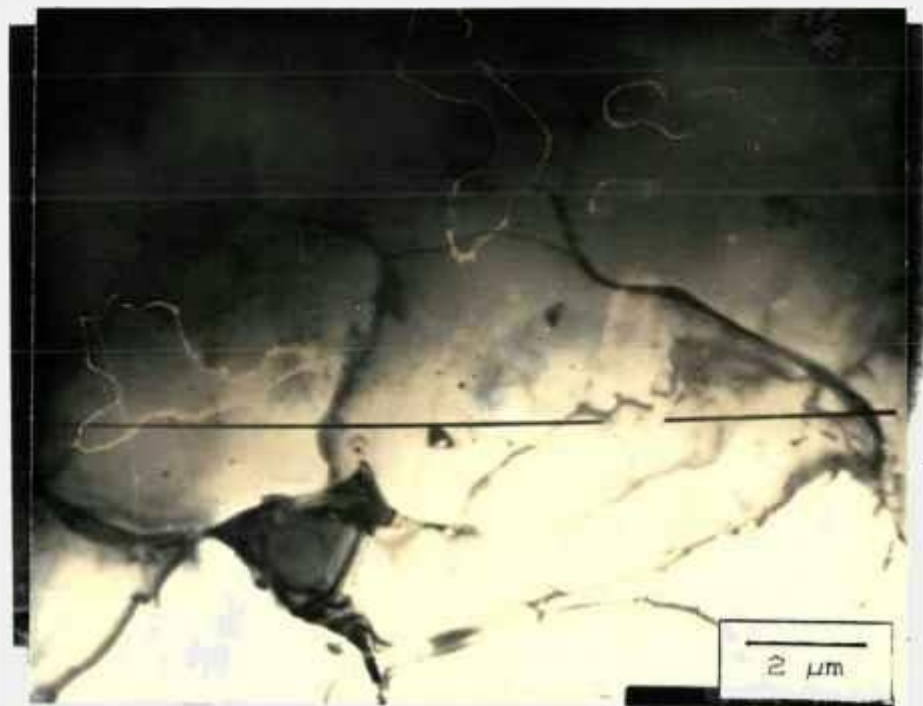


FIGURA III.14 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 72,8 % Ni.



FIGURA III.15 - Micrografia eletrônica por transmissão: CDO's e discordâncias na liga contendo 72,8 % Ni.

**d) 73,0 % at Ni + 0,02 % peso B**

Da mesma forma que a amostra anterior, a tira de composição 73,0 % Ni apresenta as raias da fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.

A microestrutura, observada por MET, compõe-se de grãos finos (fig. III.16), com cerca de 3  $\mu$ m de diâmetro, contendo discordâncias. Não foram observados CDO's nas amostras analisadas. Alguns raros grãos possuem uma segunda fase intragranular muito fina, não-identificada.

**e) 74,5 % at Ni + 0,2 % peso B**

O espectro de DRX da amostra contendo 74,5 % Ni, na condição como elaborada, apresenta somente as raias da fase  $\gamma'$ . Porém, um tratamento térmico a 1000°C por 5 h, provoca a precipitação da fase  $\beta$ -NiAl, conforme verificado por DRX.



FIGURA III.16 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 73,0 % Ni.

As micrografias eletrônicas de transmissão revelam grãos finos, com largura média  $2 \mu\text{m}$ , conforme vê-se na figura III.17. No interior desses grãos observa-se uma distribuição bimodal de domínios ordenados, finos nas regiões centrais e grosseiros nas regiões periféricas (figura III.18). Ocasionalmente, domínios grosseiros separam finos domínios nas regiões mais internas. Além destes detalhes, foi observada uma segunda fase fina ( $d \cong 0,1 \mu\text{m}$ ), conforme vê-se na figura III.17.

Dois padrões de difração eletrônica de área selecionada foram obtidos a partir dos estudos com MET. Observando-se o padrão da região que continha os domínios finos (região marcada "A" na figura III.18), figura III.19.1, em relação ao padrão obtido a partir da região de domínios grosseiros (região marcada "B" na figura III.18), figura III.19.2, nota-se uma discreta diferença entre os dois.



FIGURA III.17 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 74,5 % Ni.

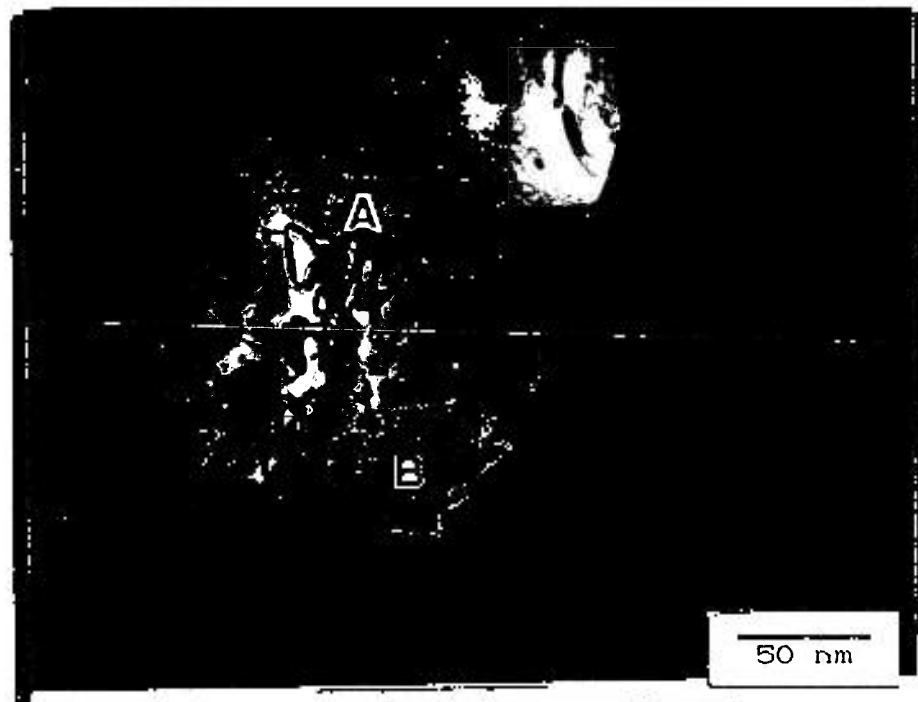


FIGURA III.18 - Micrografia eletrônica por transmissão: mostrando a segunda fase fina e CDO's na liga contendo 74,5 % Ni.  $\vec{g} = [00\bar{1}]$ .

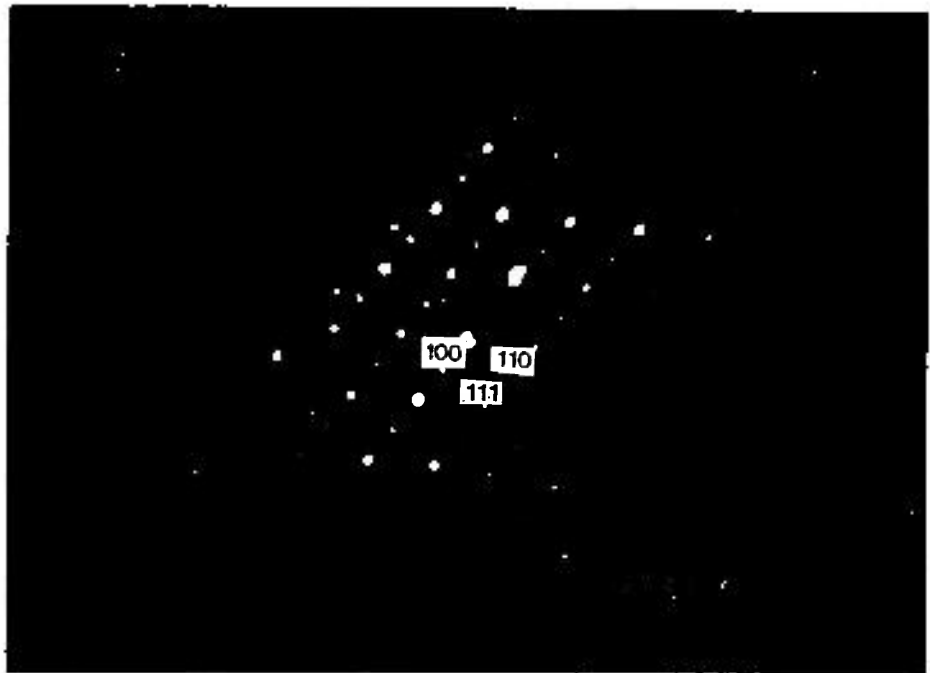


FIGURA III.19.1 - Padrão de difração eletrônica da amostra com 74,5 % Ni; região "A" de DO's finos.

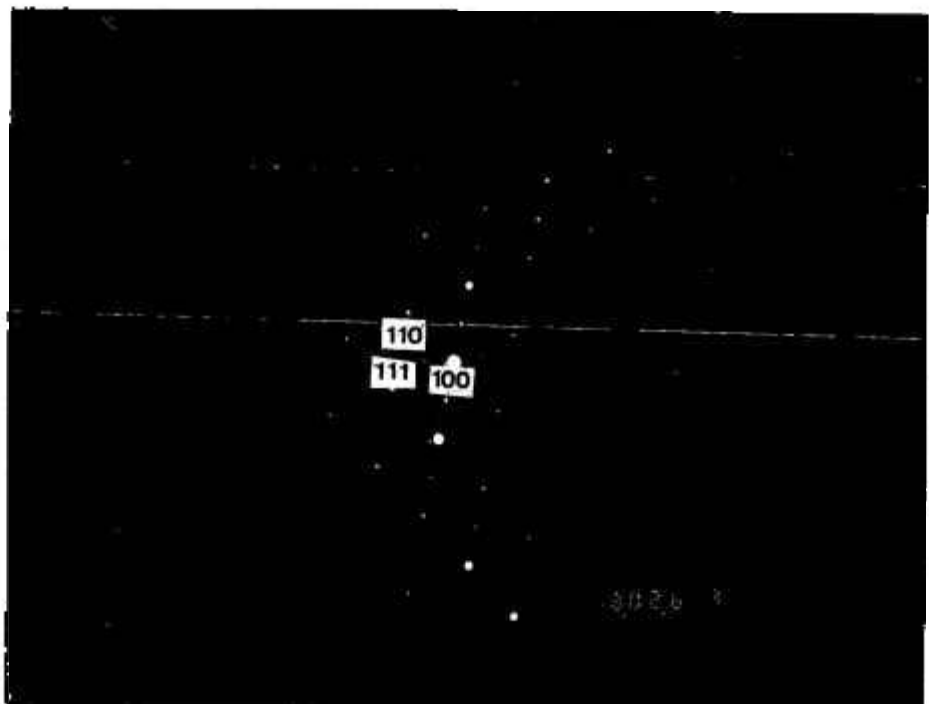


FIGURA III.19.1 - Padrão de difração eletrônica da amostra com 74,5 % Ni; região "B" de DO's grosseiros.

Considerando-se o valor de  $\lambda L = 18,4 \text{ mm.}\text{\AA}$ , e utilizando-se a relação:

$$d = \frac{\lambda L}{R} \quad (\text{III.1})$$

onde  $d \equiv$  distância interplanar ( $\text{\AA}$ )

$R \equiv$  distância entre o "spot" transmitido e o "spot" difratado (mm)

$\lambda L \equiv$  constante de câmara ( $\text{mm.}\text{\AA}$ )

obtem-se a tabela III.1:

TABELA III.1 - DISTÂNCIAS INTERPLANARES DETERMINADAS À PARTIR DAS FIGURAS III.19.1 II.19.2

| PLANO     | PADRÃO A | PADRÃO B | $d[\text{\AA}]$ |
|-----------|----------|----------|-----------------|
| $d_{100}$ | 3,61     | 3,68     |                 |
| $d_{110}$ | 2,49     | 2,58     |                 |
| $d_{111}$ | 2,06     | 2,10     |                 |
| $d_{200}$ | 1,78     | 1,80     |                 |

Utilizando-se a relação entre o parâmetro de rede ( $a$ ) e a distância interplanar ( $d$ ), descrita na equação II.7, obtem-se:

$$a_A = 3,58 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$a_B = 3,64 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

f) 75,6 % Ni + 0,02 % peso B

O padrão de difração de raios-X da amostra contendo 75,6 % Ni exibe apenas as raias da fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.

Observando-se a microestrutura por MET, constata-se a

existência de grãos com cerca de 5  $\mu\text{m}$  com uma distribuição bimodal de DO's no seu interior (figura III.20). Os domínios finos possuem cerca de 0,2  $\mu\text{m}$  de largura e ocupam as regiões mais centrais dos grãos. Não foram observadas segundas-fases nas amostras analisadas.

g) 75,9 % Ni + 0,4 % peso B

Na análise por DRX, a amostra da tira contendo 75,9 % Ni, apresenta tão somente as raias características da fase  $\gamma'$ .

Nas amostras analisadas por MET, observam-se grãos com tamanho médio de 5  $\mu\text{m}$ , com uma distribuição bimodal de DO's (figura III.21). Os domínios finos possuem cerca de 0,1  $\mu\text{m}$ , enquanto os domínios grosseiros possuem acima de 0,4  $\mu\text{m}$  de largura. Não foram observadas segundas-fases nas amostras analisadas.

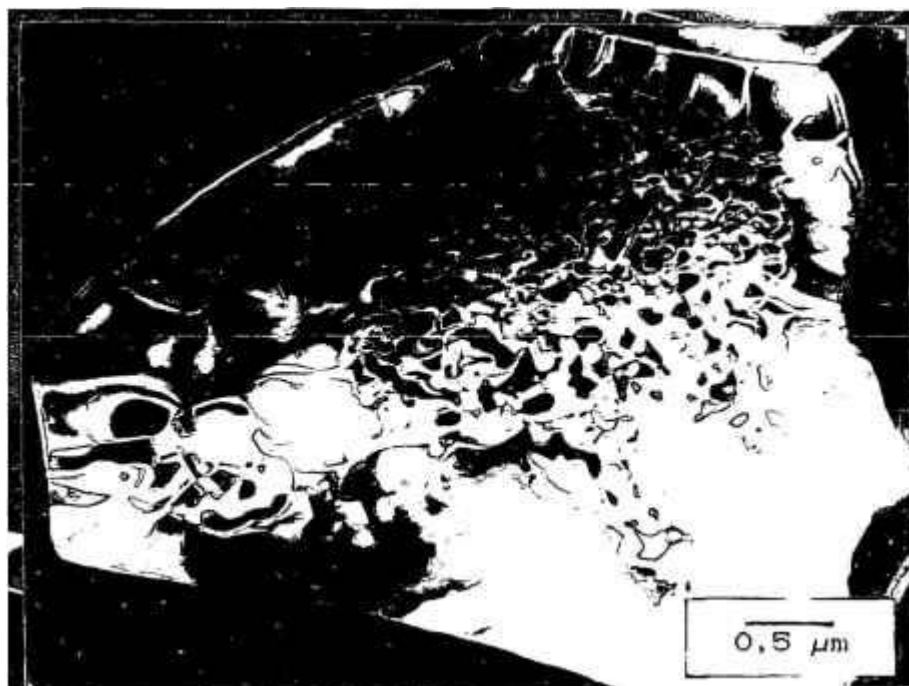


FIGURA III.20 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 75,6 % Ni.

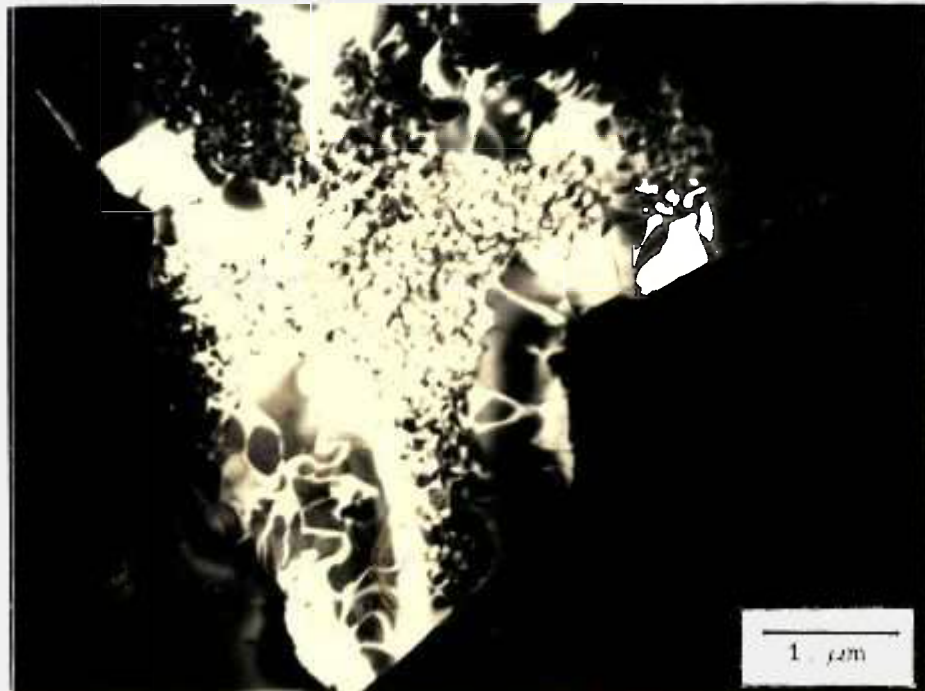


FIGURA III.21 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 75,9 % Ni.

**h) 76,1 % Ni + 0,2 % peso B**

A análise por DRX permite verificar somente as raias pertencentes à fase  $\gamma'$ .

A microestrutura, observada por microscopia eletrônica de transmissão, de amostras da tira contendo 76,1 % at Ni, conforme apresentada na micrografia da figura III.22, é caracterizada por uma distribuição bimodal de DO's dentro dos grãos. De um modo geral, os DO's mostram-se mais grosseiros e alongados nas regiões periféricas que nas regiões mais centrais. Ocasionalmente, DO's grosseiros separam DO's finos dentro do grão (figura III.23). Não foram observadas segundas-fases nas amostras analisadas.



FIGURA III.22 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 76,1 % Ni.



FIGURA III.23 - Micrografia eletrônica por transmissão: distribuição bimodal de DO's na amostra com 76,1 % Ni.

**i) 76,5 % Ni + 0,2 % peso B**

Na análise por DRX da amostra contendo 76,5 % Ni observam-se, tão somente, as raias da fase  $\gamma'$ .

Na micrografia eletrônica mostrada na figura III.24, observa-se, uma vez mais, a distribuição bimodal dos DO's. Os domínios finos possuem cerca de 0,1  $\mu\text{m}$  de espessura, enquanto os domínios grosseiros possuem acima de 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura dentro de grãos com tamanho médio de cerca de 7  $\mu\text{m}$ . Uma vista dos DO's finos ( $d = 21 \pm 2 \text{ nm}$ ) é ilustrada na figura III.25.

**j) 76,8 % Ni + 0,4 % peso B**

A tira de composição 76,8 % Ni apresenta um espectro de DRX característico da fase  $\gamma'$ .

Microscopicamente a estrutura compõe-se de grãos com cerca de 6  $\mu\text{m}$ , com uma distribuição bimodal de DO's em seu interior e uma segunda fase com tamanho médio de 0,3  $\mu\text{m}$ , distribuídos tanto nos contornos, como nas regiões internas do grão (figura III.26). Os finos domínios possuem cerca de 0,1  $\mu\text{m}$  de espessura e os domínios grosseiros de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . Em uma região específica das amostras analisadas observou-se a presença de ramos de dendritas (figura III.27). Notadamente, estas dendritas possuem finos domínios nas regiões mais internas e domínios mais largos na regiões mais periféricas.

**k) 78,6 % Ni, isento de boro**

O espectro de DRX da amostra contendo 78,6 % Ni apresenta as raias da fase  $\gamma'$ .

Na figura III.28, observa-se a microestrutura dos grãos com cerca de 7  $\mu\text{m}$  de diâmetro, com uma distribuição de DO's diferente daquela observada em menores concentrações de Ni. A microestrutura consiste basicamente de DO's finos que ocupam cerca de 97 % da área do grão. Ocasionalmente, uma outra fase circular é observada em regiões intragranulares ( $d \cong 0,3 \mu\text{m}$ ). Na

condição de difração observada na figura III.29, observam-se regiões escuras entre os domínios finos.

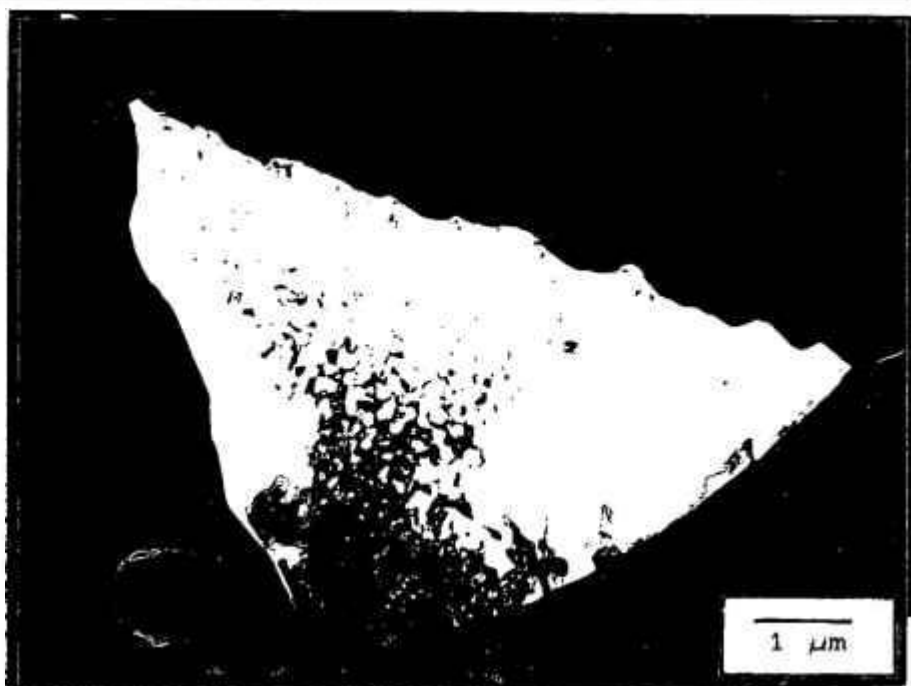


FIGURA III.24 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 76,5 % Ni.

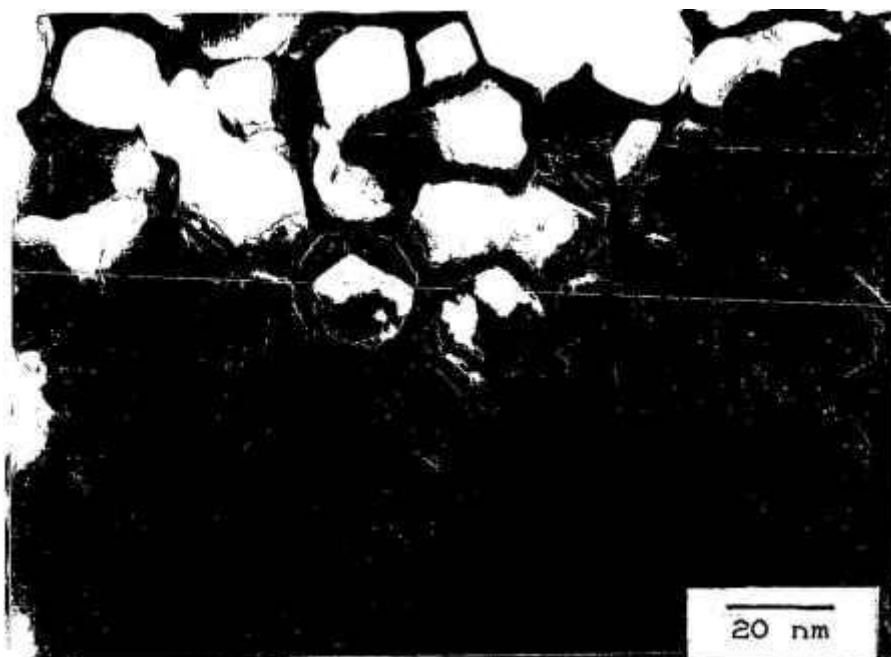


FIGURA III.25 - Micrografia eletrônica por transmissão, mostrando a fina granulação dos DO's centrais na amostra com 76,5 % Ni.



FIGURA III.26 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 76,8 % Ni.

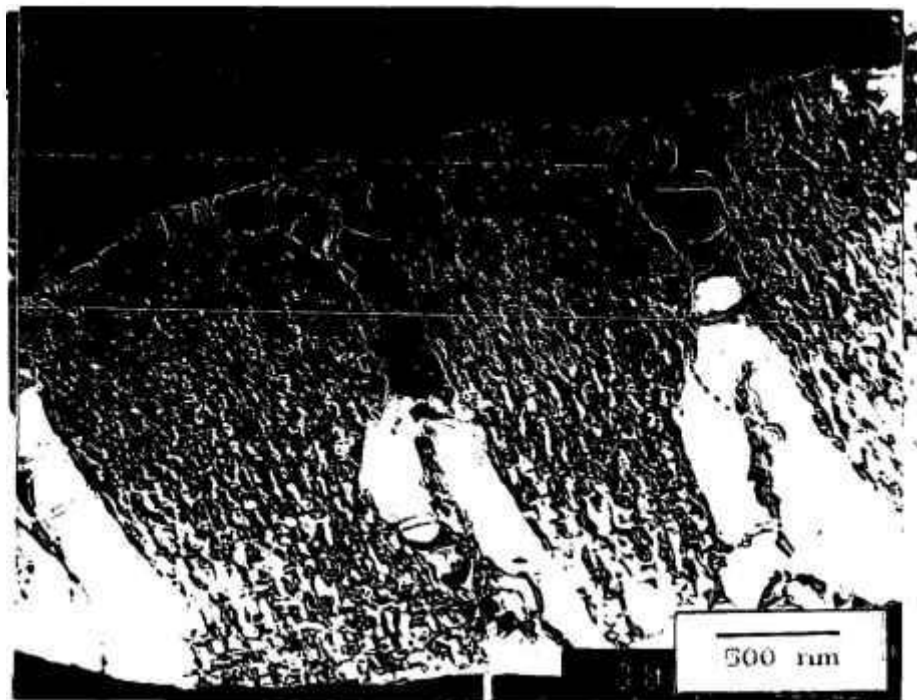


FIGURA III.27 - Micrografia eletrônica por transmissão: dendritas na amostra contendo 76,8 % Ni.

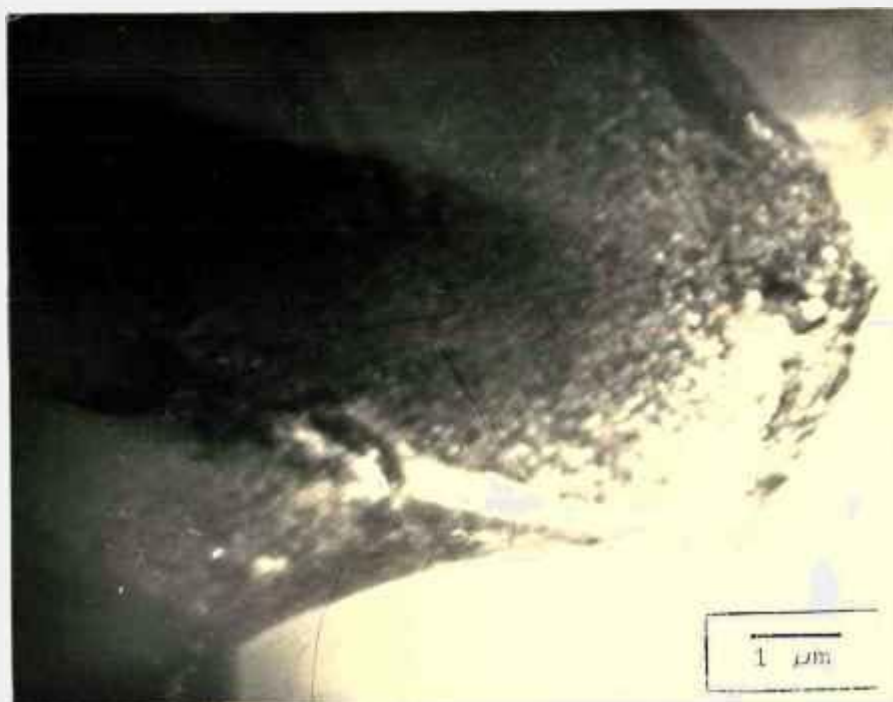


FIGURA III.28 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 78,6 % Ni.

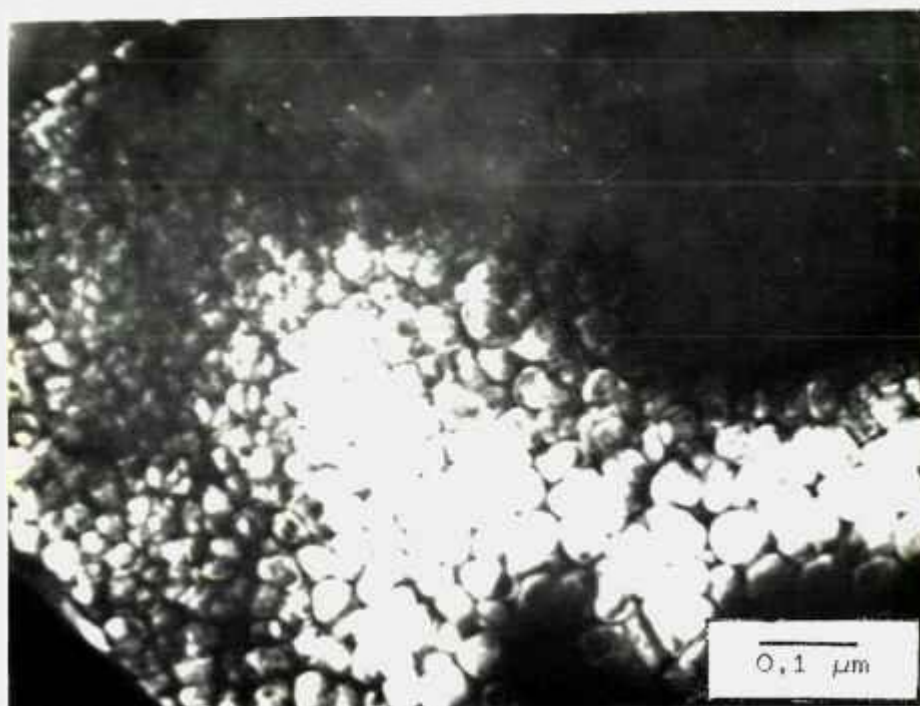


FIGURA III.29 - Micrografia eletrônica por transmissão: ampliação da região de DO's finos da amostra com 78,6 % Ni.

**l) 78,8 % Ni + 0,2 % peso B**

A análise por DRX da amostra contendo 78,8 % Ni permite verificar a presença das raias da fase  $\gamma'$ .

A microestrutura dos grãos ( $d \cong 5 \mu\text{m}$ ) da liga constitui-se de uma distribuição bimodal de DO's, finos nas regiões mais internas do grão ( $d = 70 \pm 19 \text{ nm}$ ) e grosseiros nas imediações dos contornos de grão (figura III.30). Foi observada uma segunda-fase intragranular fina ( $d \cong 0,3 \mu\text{m}$ ). O padrão de difração eletrônica da região marcada na figura III.30, apresenta raias de super-estrutura tênues (figura III.31).

**m) 83,6 % Ni + 0,02 % peso B**

A análise por DRX da amostra contendo 83,6 % Ni, permite identificar a fase desordenada  $\gamma$ -Ni(Al).

Microestruturalmente, os grãos ( $d \cong 8 \mu\text{m}$ ) são homogêneos com grande quantidade de defeitos, como discordâncias e defeitos de empilhamento, conforme vê-se na figura III.32. Não foram observados domínios ordenados.

**n) 84,0 % Ni, isento de boro**

A análise por DRX da amostra contendo 84,0 % Ni, permite identificar a fase desordenada  $\gamma$ -Ni(Al).

Sob MET, os grãos mostram-se homogêneos ( $d \cong 9 \mu\text{m}$ ) com grande quantidade de defeitos (figura III.33).

**o) 88,9 % Ni + 0,02 % peso B**

Novamente, a análise por DRX exhibe as raias provenientes da estrutura cúbica de face centrada da fase  $\gamma$ .

A microestrutura consiste de grãos ( $d \cong 9 \mu\text{m}$ ) contendo uma alta densidade de discordâncias, formando um arranjo celular (figura III.34).



FIGURA III.30 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 78,8 % Ni.

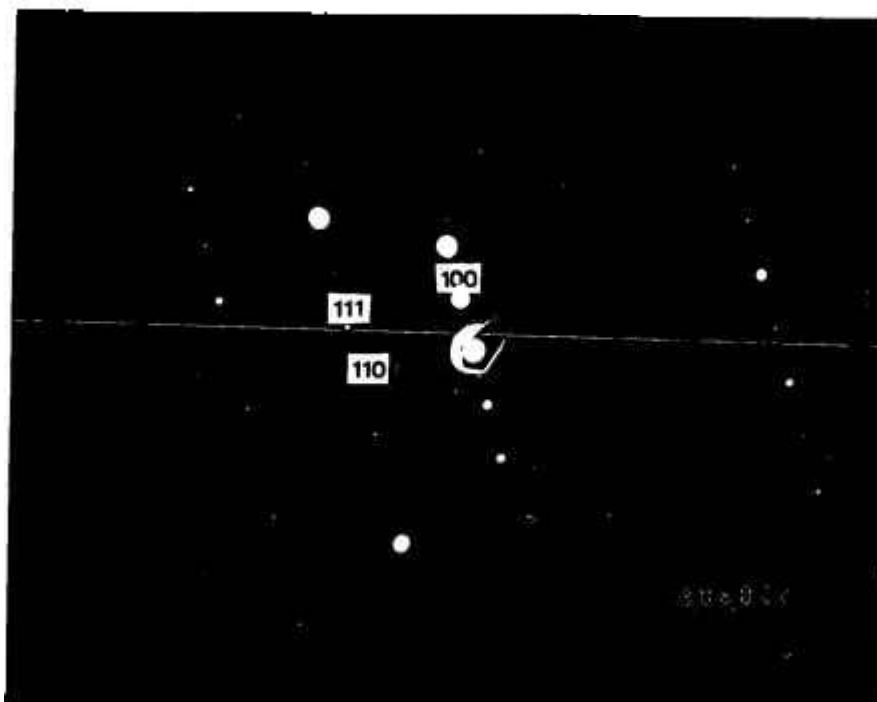


FIGURA III.31 - Padrão de difração eletrônica da amostra contendo 78,8 % Ni, região marcada na figura anterior.

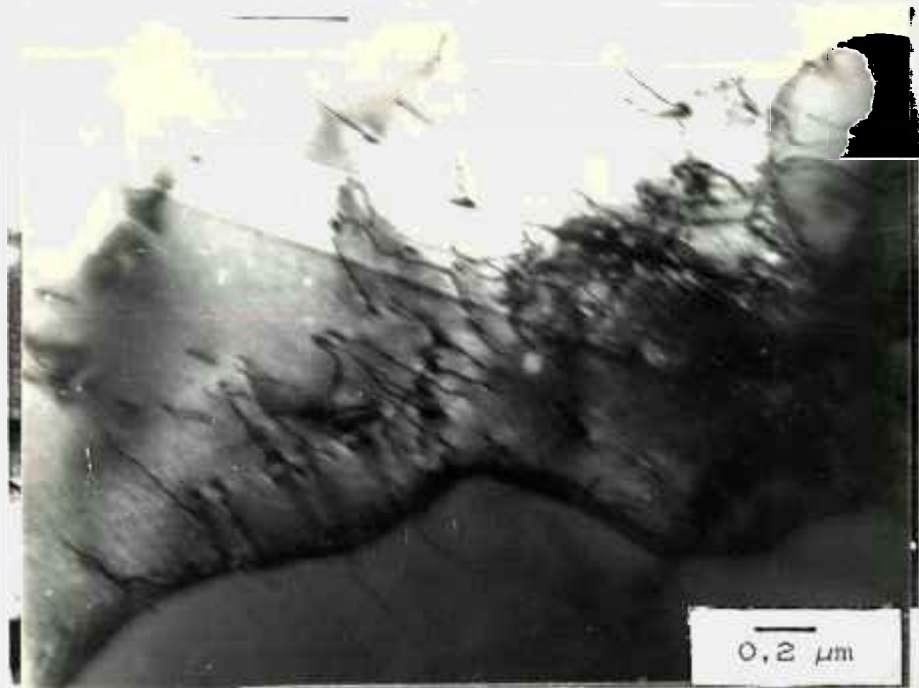


FIGURA III.32 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 83,6 % Ni.

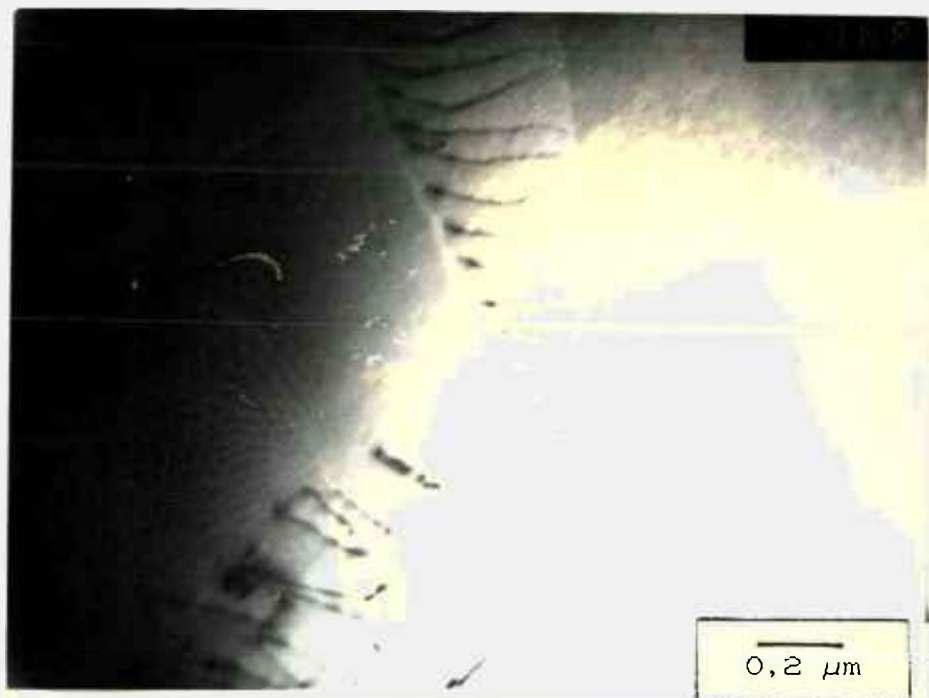


FIGURA III.33 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 84,0 % Ni.

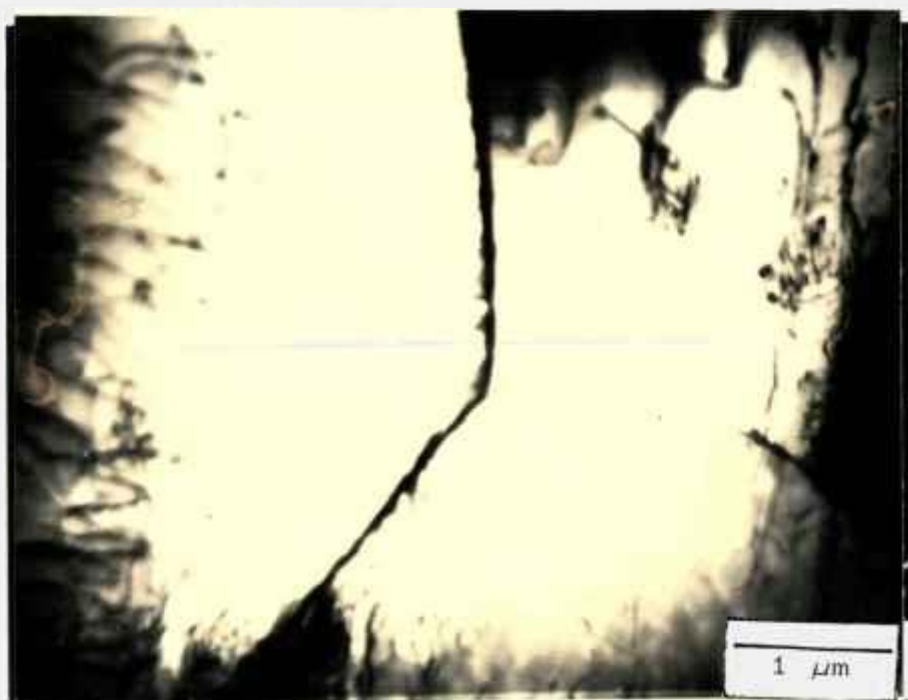


FIGURA III.34 - Micrografia eletrônica por transmissão da amostra contendo 88,9 % Ni.

### III.3.2 - COMENTÁRIOS E DISCUSSÃO

A martensita observada na microestrutura da tira com 68,0 % Ni, também, foi identificada por Enami e Nenno [23] e Nourbakhsh e Chen [33] nas ligas Ni-Al no intervalo de composições entre 62 e 69 % Ni. Essa estrutura lamelar está associada à transformação martensítica dos grãos da fase  $\beta$ , ricos em Ni, durante o resfriamento [23]. As maclas observadas internamente às lamelas podem estar associadas à uma possível deformação plástica ocasionada pelo polimento eletrolítico [33].

A presença da fase martensítica, na liga contendo 71,9 % at Ni, pode ser a responsável pelo aparecimento da raia extra em 3,3 Å observada no espectro de raios-X. Esta raia corresponderia à reflexão [001] da estrutura  $L1_0$  da martensita.

As tiras com composição 72,8 e 73,0 % at Ni apresentam microestruturas um tanto ambíguas entre si: as diferenças são notadas, principalmente, na presença dos DO's. Enquanto a tira de

composição 72,8 % at Ni possui contornos de domínios ordenados (CDO's), notadamente nas proximidades dos contornos de grão, nas amostras com 73,0 % não são observados CDO's.

Um meio de explicar as características microestruturais observadas nas tiras com composição entre 71,9 e 73,0 % Ni pode ser obtida à partir da evolução do processo de solidificação.

Utilizando o diagrama de fases em equilíbrio parcial, (figura III.35), pode-se estimar que os núcleos da fase  $\beta$ -NiAl sejam os primeiros a nuclear e crescer no líquido, que, no decorrer da solidificação, enriquece-se em Ni. Quando a temperatura peritética é alcançada o líquido não tem tempo suficiente para reagir com a fase  $\beta$ . Portanto, o líquido enriquecido por uma parcela do Ni rejeitada pelos cristais da fase  $\beta$ , pode solidificar-se diretamente na forma da fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, totalmente ordenada (portanto sem DO's discretos).

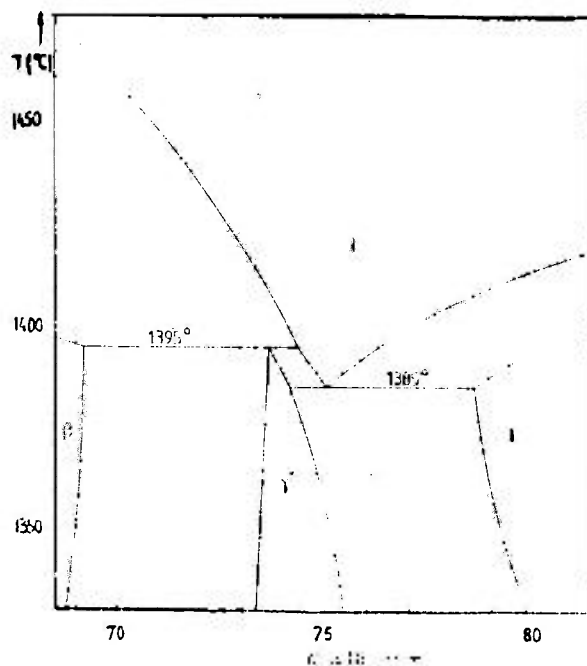


FIGURA III.35 - Diagrama de fases em equilíbrio (parcial) do sistema Ni-Al [22].

A presença de APB's nas amostras analisadas (71,9 e 72,8 % Ni) parece contradizer as suposições acima. Mas, se considerar-se que a composição da fase  $\gamma'$  apresenta variações durante a formação do grão, pode haver uma região final de solidificação mais rica em Ni. Se essa região não ordenar-se diretamente do líquido, como a fase  $\gamma'$ , saturada em Al, nucleada ao redor da fase  $\beta$ , esta região final de solidificação passa por um processo de ordenação sequencial durante o resfriamento. Como o resfriamento é muito rápido, esses DO's não têm tempo de aumentar seus territórios, gerando regiões discretas no complemento da solidificação.

Observando-se a micrografia eletrônica da amostra com 72,8 % at Ni, figura III.14, nota-se uma segunda-fase circular dispersa em diferentes pontos do mesmo grão. Porém, se estes cristais são, presumivelmente, da fase  $\beta$  primária, e portanto, promovem a nucleação heterogênea da fase  $\gamma'$ , como pode haver vários cristais da fase  $\beta$  no mesmo grão? Uma explicação plausível é que a interface entre a o metal líquido e o substrato sejam responsáveis pela nucleação heterogênea da fase  $\gamma'$ , e os cristais da fase  $\beta$  são, então, englobados por essa frente de solidificação. Isso explicaria a existência da segunda fase fina observada em pontos distintos na liga solidificada, conforme vê-se na figura III.15.

Se o mesmo raciocínio for aplicado à determinação da microestrutura da tira de composição 74,5 % at Ni, segundo o diagrama de fases em equilíbrio, espera-se igual resultado, ou seja, uma microestrutura semelhante àquela observada em menores concentrações de Ni. Porém, não é isso que ocorre.

Observam-se finos domínios, notadamente nas regiões mais interiores dos grãos, e domínios mais grosseiros, nas regiões periféricas, além de uma segunda fase fina (figuras III.17 e III.18). Sabe-se que as regiões de domínios finos representam o eutético  $\gamma'/\gamma$  [28], porém a disposição desses domínios mostra que estes foram os primeiros a crescer.

Essas características microestruturais podem ser explicadas em termos de um novo procedimento de solidificação

"fora do equilíbrio" como proposto por Nourbaksh e Chen [33], no qual o diagrama de fases peritético dá lugar ao eutético, conforme vê-se na figura III.36.

Segundo o diagrama proposto, para a liga contendo 74,5 % Ni, a primeira fase a nuclear e crescer será o  $\gamma$ -Ni. Com o prosseguimento da solidificação, os ramos dendríticos se enriquecem continuamente em Al, até cerca de 24 % Al [33]. Atingido este ponto, forma-se, então, o eutético  $\beta/\gamma$ . A fase  $\gamma$ , formada no eutético possui alta concentração de Al e, durante o resfriamento, transforma-se na fase  $\gamma'$ . Da mesma forma, espera-se que a fase  $\beta$  se transforme, durante o resfriamento, na fase martensítica  $\beta'$ .

Se esta hipótese estiver correta, as regiões com DO's finos representam a região do crescimento da fase  $\gamma$ -Ni até a super-saturação,  $\approx 76$  % Ni. A fase  $\gamma$  super-saturada não pode atingir total ordenação durante o resfriamento e, portanto, regiões de DO's discretos são formados. Do mesmo modo, a fase  $\gamma'$  formada a partir do resfriamento da fase  $\gamma$  eutética ordena-se

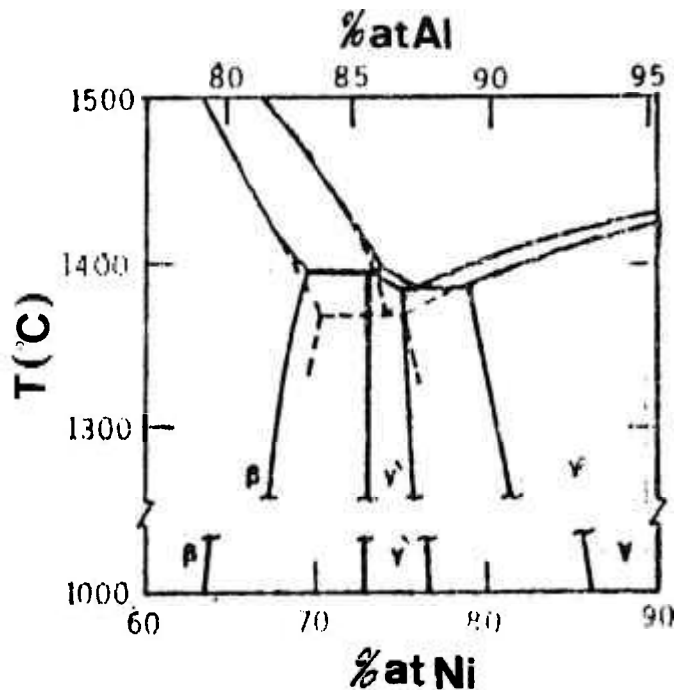


FIGURA III.36 - Diagrama eutético metaestável, conforme proposto por Nourbaksh e Chen [33].

diretamente durante a reação. Isso explica a região de DO's grosseiros observados na periferia dos grãos. Por outro lado, essa hipótese explica, também, o aparecimento da segunda-fase martensítica nas regiões mais próximas aos contornos de grão e a razão dos largos domínios observados ao redor dessa segunda-fase.

As diferenças observadas nos padrões de difração eletrônica de diferentes regiões da amostra contendo 74,5 % Ni estão relacionadas às diferenças composicionais ocorridas durante a solidificação. As regiões centrais do grão possuem o parâmetro de rede igual a 3,58 Å, enquanto nas regiões periféricas esse valor é de 3,64 Å. Como o átomo de Al possui um raio atômico maior que o átomo de Ni, o aumento do teor de Al na estrutura da fase  $\gamma$  causa uma distorção na rede. Assim, o parâmetro de rede para as ligas da fase  $\gamma$  desordenada aumenta com o teor de Al. As incertezas envolvidas na determinação dos espaçamentos interplanares, à partir dos padrões de difração eletrônica, não permitem uma determinação precisa da composição em cada região.

A quantidade da fase  $\beta$ , tanto nas ligas com 72,8 e 73,0 % at Ni como na liga com 74,5 % Ni, é bem menor que a observada nas ligas com 73,8 e 75,0 % Ni nos artigos de Nourbakhsh e Chen [33]. Essas diferenças podem estar associadas às taxas de resfriamento envolvidas nos processos de obtenção das amostras. Enquanto estes autores obtiveram mais de  $10^6$  K/s na fabricação dos discos pelo método "Hammer-and-Anvil", no presente trabalho, estimou-se a taxa de resfriamento como sendo de cerca de  $10^5$  K/s. Como a taxa de resfriamento age diretamente sobre os processos de nucleação e crescimento, espera-se que existam diferenças entre o diagrama de fases metaestável proposto, figura III.36, o diagrama aplicável ao material em estudo neste trabalho.

A principal característica microestrutural observada nas tiras com composição entre 74,5 e 78,8 % Ni é o aumento da área do grão ocupada por DO's finos com o aumento no teor de Ni. Com o aumento no teor de Ni é evidente que a quantidade da fase  $\gamma$  na liga aumenta, esses cristais primários gerarão os domínios finos. Então, para um mesmo tamanho de grão a quantidade relativa de CDO's dentro do grão aumenta com o teor de Ni. As regiões escuras

observadas entre os domínios finos, em campo escuro, nas amostras com 78,6 e 78,8 % at Ni são, provavelmente, compostas da fase desordenada  $\gamma$ -Ni. Essas regiões são formadas por rejeição de soluto (Ni) durante o crescimento dos DO's.

Amostras com diferentes teores de B (0, 0,02, 0,2 e 0,4 % peso) apresentaram semelhantes aspectos microestruturais. Apenas na amostra com 76,8 % at Ni + 0,4 % p B (amostra j), observou-se precipitados finos nos contornos de grão, o que poderia ser caracterizado com indício de segregação de boretos. A fratura frágil da amostra sob dobramento permite supor que houve essa segregação, com formação de boretos frágeis.

Após cerca de 80 % at Ni, as ligas fabricadas apresentam características típicas da fase  $\gamma$ -Ni.

### III.3 - RESUMO DAS OBSERVAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE FASES PRESENTES (CORTE ISOTÉRMICO DO DIAGRAMA METAESTÁVEL)

Através de MET e DRX observou-se a presença das fases como ilustrado resumidamente na figura III.37.1. Para comparação colocou-se, abaixo da figura, a disposição das fases presentes à uma temperatura fixa (600°C) segundo o diagrama de fases em equilíbrio (fig. III.37.2) [22].

A figura III.37 permite observar claramente as diferenças entre as fases presentes num resfriamento muito lento (em equilíbrio) e num resfriamento rápido (metaestável). A princípio, nota-se que a solidificação rápida ocasionou:

- a) o aparecimento de uma fase metaestável martensítica ( $\beta'$ ),
- b) deslocou a faixa composicional de ocorrência das fases e
- c) aumentou a solubilidade do Al no Ni (de 11 para 16 %).

Aqui vale ressaltar que os resultados obtidos para a liga na condição como fabricada estão sujeitos a variações, sobretudo devido à taxa de resfriamento envolvida, que pode variar

ligeiramente de amostra para amostra. Mesmo assim, esses resultados confirmam a drástica influência do rápido resfriamento sobre a composição da liga .

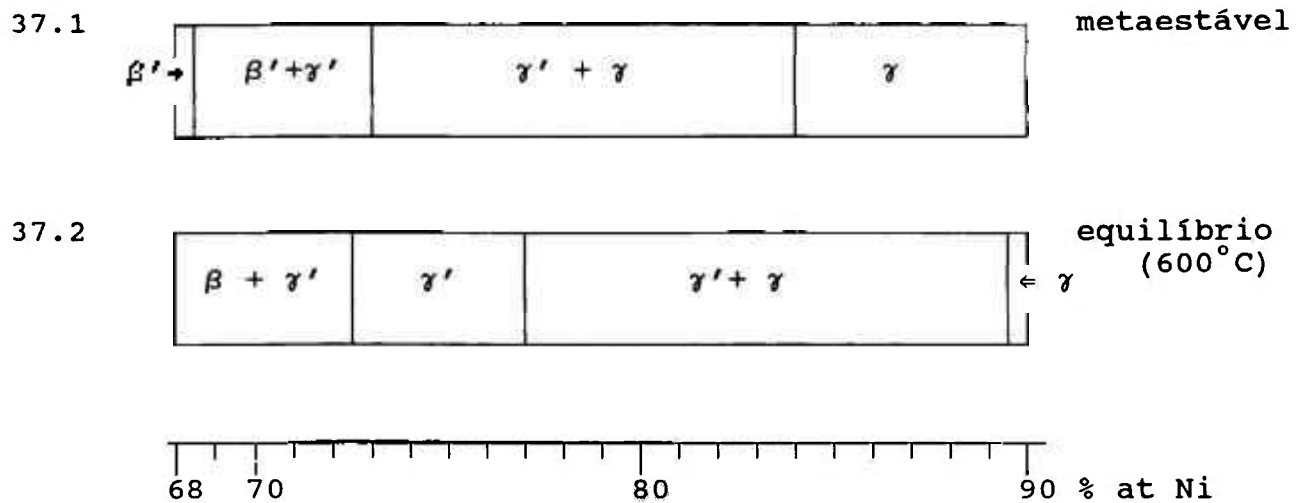


FIGURA III.37 - Estudo da presença das fases no Ni-Al solidificado rapidamente (1) e em equilíbrio [22] (2).

A figura III.37, permite verificar diferença no procedimento de solidificação das ligas de Ni-Al em condições de equilíbrio e de solidificação rápida. De um modo geral, o diagrama apresentado na figura III.37.1 apresenta as características de um sistema eutético. O ponto eutético parece situar-se próximo à 73 % at Ni, confirmando as previsões de Nourbakhsh e Chen [33].

#### III.4 - ESTUDO DA ORDENAÇÃO NO Ni<sub>3</sub>Al

Conforme foi explicado no presente trabalho, o grau de ordenação de uma liga metálica é um fator importante na determinação de suas propriedades macroscópicas. O grau de ordem pode ser calculado pela equação descrita no item II.3.1 deste

trabalho:

$$S = 1,5 \left( \frac{I_{100}}{I_{200}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

Na figura III.38, observa-se a relação entre o valor de S e a composição atômica de Ni para as tiras solidificadas rapidamente, na condição como elaboradas, com e sem boro. No gráfico pode-se visualizar o limite superior do parâmetro S, igual a 1, para total ordenação do material e  $S = 0$ , para total desordenação.

Observando-se o gráfico da figura III.38 nota-se que os valores do parâmetro S calculados a partir da análise de DRX das amostras com composição entre 72,8 e 80,0, decrescem rapidamente com o aumento do teor de Ni.

O valor de S para as amostras com 72,8 e 74,0 % at Ni são os mesmos ( $\approx 0,55$ ). Coincidentemente, nesta região, observa-se uma ausência parcial de CDO's dentro dos grãos. Este valor também foi encontrado para as ligas com 75 % at Ni, produzidas por Baker e colaboradores [26,27], via atomização centrífuga (conforme visto no item I.2.3).

Os resultados indicam que o valor encontrado para S varia segundo a quantidade da fase  $\gamma$ -Ni super-saturada, formada no início da solidificação. Como essa fase passa por um processo de ordenação sequencial, é provável que seja retida uma certa desordem, pois o resfriamento é muito rápido [43].

O aumento da intensidade das linhas de super-estrutura observadas em algumas ligas solidificadas rapidamente e tratadas termicamente a 1000°C, mostra que esse efeito é reversível.

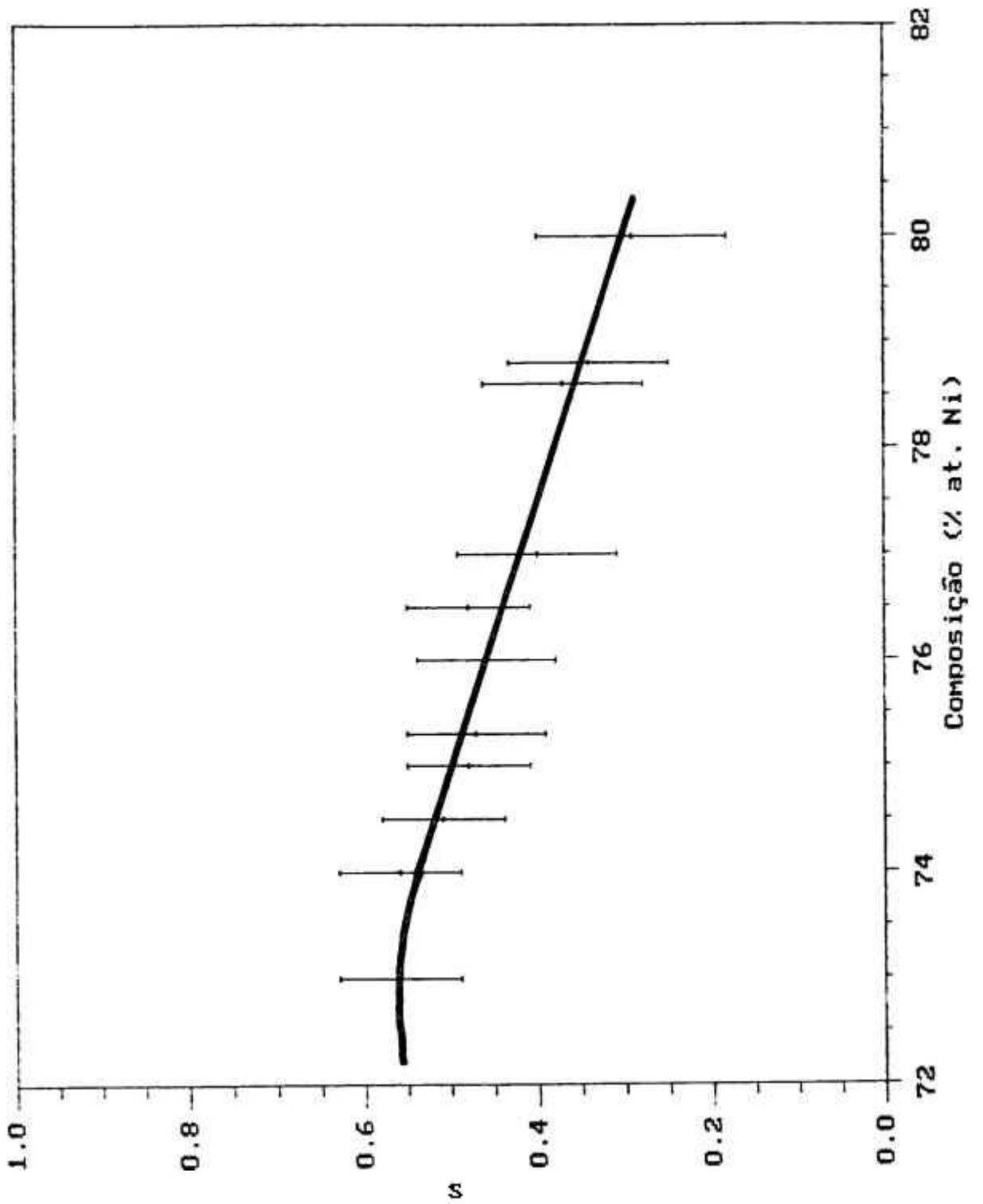


FIGURA III.38 - Gráfico: parâmetro de ordem a longa distância em função do teor de Ni na liga.

### III.5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

#### III.5.1 - DESCRIÇÃO DOS RESULTADOS

As amostras para ensaio mecânico foram produzidas segundo descrito no item II.4 do presente trabalho.

As tiras produzidas na condição isenta de boro e com 0.4 % peso B apresentaram alta fragilidade, portanto apenas as tiras com 0,02 e 0,2 % peso B foram analisadas.

Nas figuras III.39 e III.40 são apresentados os resultados do limite de escoamento à 0,2 % e alongamento plástico obtidos em ensaios de tração nas tiras, na condição como fabricadas. As tiras contém 200 e 2000 ppm em peso de boro (0,1 e 1,2 % at B) e os resultados dos ensaios para diversas concentrações de Ni (% at) são apresentadas.

#### III.5.2 - COMENTÁRIOS E DISCUSSÃO

Estudando-se a figura III.39 pode-se tecer os seguintes comentários:

Para teores de Ni crescentes até cerca de 76 % at Ni verifica-se um aumento no limite de escoamento, que, após este ponto, decresce, tanto para teores de 200 como para 2000 ppm em peso de B. Esse comportamento foi também observado por Horton et al [44] para ligas contendo 500 ppm em peso de Ni para composições entre 75 e 76 % Ni. Enquanto o aumento observado de um lado da curva, de ~ 73 a 76 % at Ni, pode ser explicado como devido à diminuição da fração volumétrica da fase  $\beta$ -NiAl e por uma parcial desordem marcada pelo aumento na quantidade de CDO's, por outro lado, para teores de Ni superiores (> 79 % at Ni) o aparecimento da fase  $\gamma$  (solução sólida Ni(Al)), diminui a resistência da liga devido à sua característica de fase mais mole. O deslocamento do pico de resistência para uma composição levemente hiper-estequiométrica ( $\approx$  76 % at Ni) já na fase  $\gamma'$  - Ni<sub>3</sub>Al, deve-se a um parcial desordenação do material, com resultados benéficos para a resistência [25].

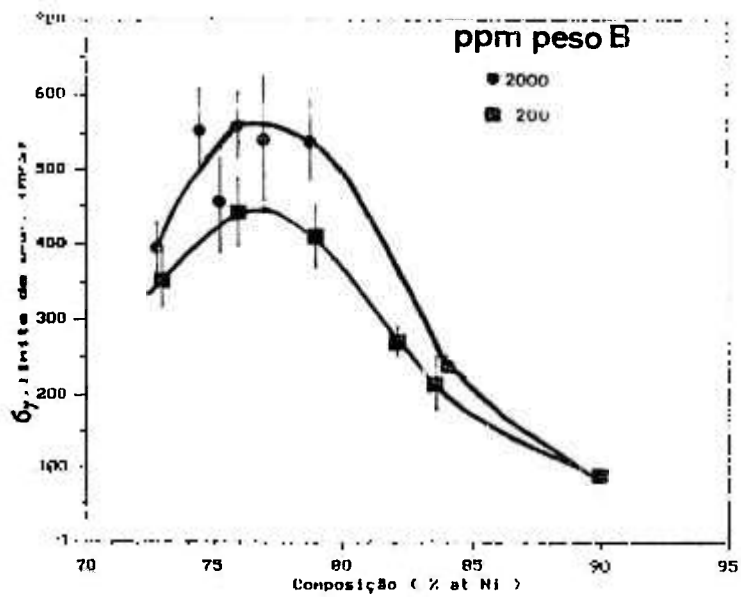


FIGURA III.39 - Gráfico: limite de escoamento em função do composição de Ni, para diferentes teores de boro.

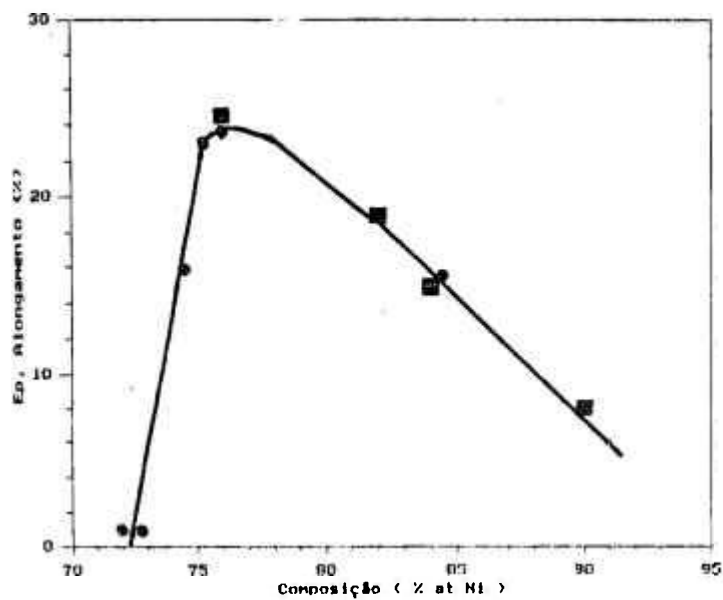


FIGURA III.40 - Gráfico: ductilidade (alongamento plástico), à temperatura ambiente, em função do composição de Ni, para diferentes teores de boro.

O acréscimo no teor de Boro na liga, de 200 a 2000 ppm em peso, provoca um aumento de cerca de 22 % na resistência mecânica, para concentrações de Ni até, aproximadamente, 80 % at Ni. Para valores superiores entretanto, nota-se uma contínua convergência das duas curvas até 90 % at Ni. Pode-se presumir que a fase  $\gamma'$  é afetada sobremaneira pela adição de Boro, que, segundo o que se observa na figura III.39, pode estar em solução sólida no  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (endurecimento por solução sólida). Porém, a fase  $\gamma$  não parece ser afetada pelo teor de B na liga, de modo que, quando a percentagem volumétrica da fase  $\gamma'$  diminui, para teores de Ni superiores a 80 % at Ni, ocorre a diminuição do limite de escoamento.

O aumento da resistência do  $\text{Ni}_3\text{Al}$  com o aumento na concentração de Boro foi, também estudada por Huang et alli [30] com resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho.

A ductilidade (figura III.40) cresce rapidamente com o enriquecimento em Ni na liga até teores de 76 % at Ni, alcançando cerca de 25 % em 76 % Ni. Entretanto uma queda suave é notada para valores acima de 76 % Ni. Isto pode ser explicado pelo aumento da fração volumétrica de  $\gamma$ , pois esta fase, apesar da baixa resistência, possui boa ductilidade. Tiras com composição acima de 82 % at Ni possuem certa ductilidade, mesmo sem adição de Boro. Nota-se que a adição de 200 ou 2000 ppm em peso de Boro na liga não influi decisivamente no grau de ductilidade do material.

### III.7 - ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DAS TIRAS

A fim de analisar-se o mecanismo de fratura de algumas das amostras oriundas dos ensaios de tração, selecionou-se 6 superfícies de fratura. A escolha destas amostras permite a observação do efeito ductilizante do B no  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Na tabela III.5 são exibidas as características das amostras, juntamente com os resultados dos ensaios de tração:

TABELA III.5 - DADOS DAS AMOSTRAS ANALIZADAS POR FRATOLOGRAFIA

| AMOSTRA | COMPOSIÇÃO(% Ni) <sup>1</sup> | DOPAGEM(% B) <sup>2</sup> | $\sigma_y$ (MPa) <sup>3</sup> | $E_p$ (%) <sup>4</sup> |
|---------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------|
| 1       | 72,8                          | 0,2                       | 395                           | 0,6                    |
| 2       | 74,5                          | 0,2                       | 553                           | 16                     |
| 3       | 75,3                          | 0,2                       | 458                           | 23                     |
| 4       | 75,9                          | 0,4                       | 509                           | 5                      |
| 5       | 78,8                          | 0,2                       | 551                           | 15                     |
| 6       | 82,0                          | 0,2                       | 140                           | 19                     |

- 1 - composição química analisada por microsonda eletrônica (% at)  
 2 - composição nominal (% peso)  
 3 - limite de escoamento médio, sem o desvio estatístico.  
 4 - alongamento plástico máximo.

A superfície de fratura das amostras de 1 a 6 são apresentadas nas micrografias eletrônicas de varredura das figuras III.41 a III.46.

Como viu-se anteriormente, o Ni<sub>3</sub>Al puro é frágil na sua forma policristalina, devido sobretudo a baixa coesão nos contornos de grão. A adição de pequenas quantidades de boro na liga provou ser um eficaz agente na ductilização do material, através do aumento da força de coesão nos contornos de grão.

Assim, a presença de um tipo de fratura frágil intergranular na superfície analisada mostraria que a adição de boro não foi eficaz na ductilização do material. Por outro lado, a fratura frágil intergranular observada numa superfície de fratura pode ter caráter intrínseco ou extrínseco. A fratura intergranular, no Ni<sub>3</sub>Al, é intrínseca no material policristalino quando ocasionada pela baixa força de coesão nos contornos devido à ausência de uma força de ligação eficaz entre eles. Já a fratura frágil intergranular tem caráter extrínseco quando elementos ou compostos fragilizantes são segregados para os contornos de grãos. Deste modo, a fragilidade extrínseca observada pode ser explicada por meio do entendimento da estrutura eletrônica dos contornos de grão [45,46], ou através do estudo da fratura frágil do composto

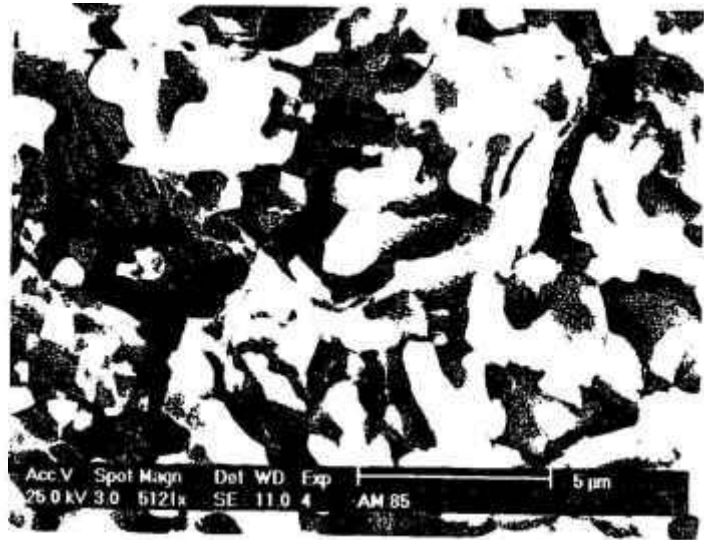


FIGURA III.41 - Fratografia em MEV da amostra 1.

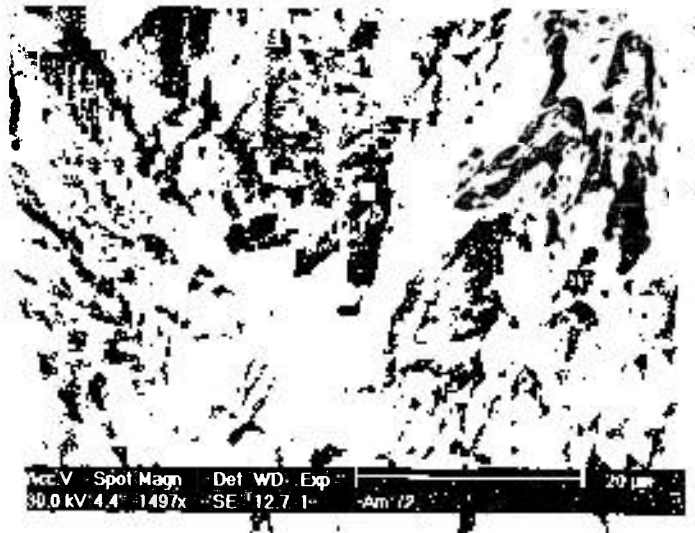


FIGURA III.42 - Fratografia em MEV da amostra 2.

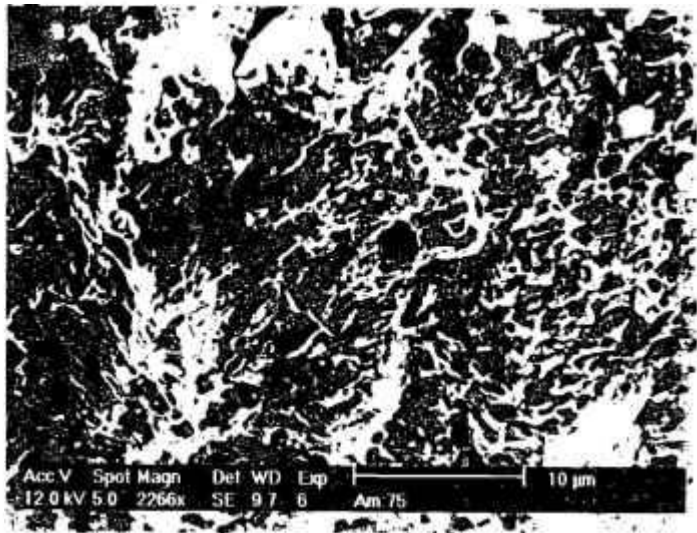


FIGURA III.43 - Fratografia em MEV da amostra 3.

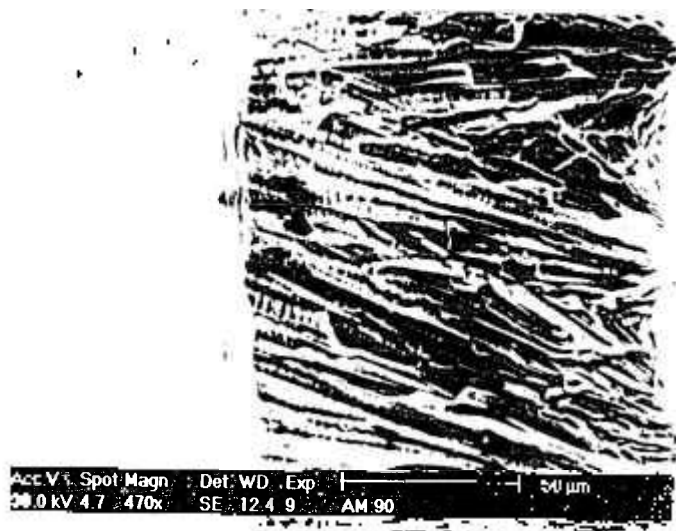


FIGURA III.44 - Fratografia em MEV da amostra 4.

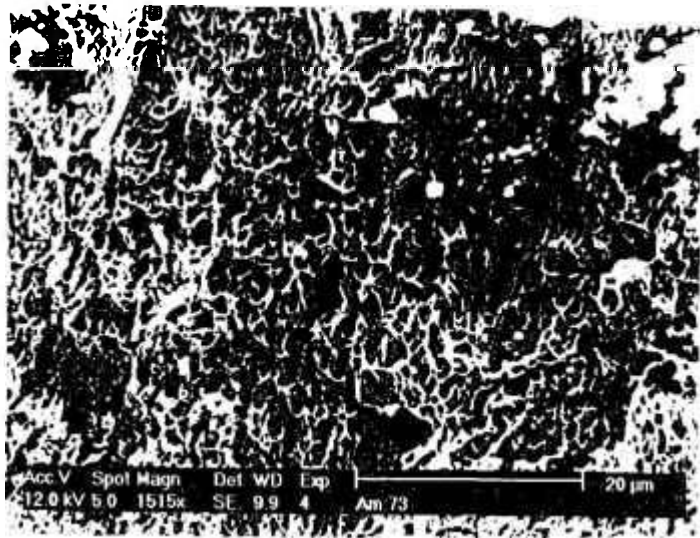


FIGURA III.45 - Fractografia em MEV da amostra 5.

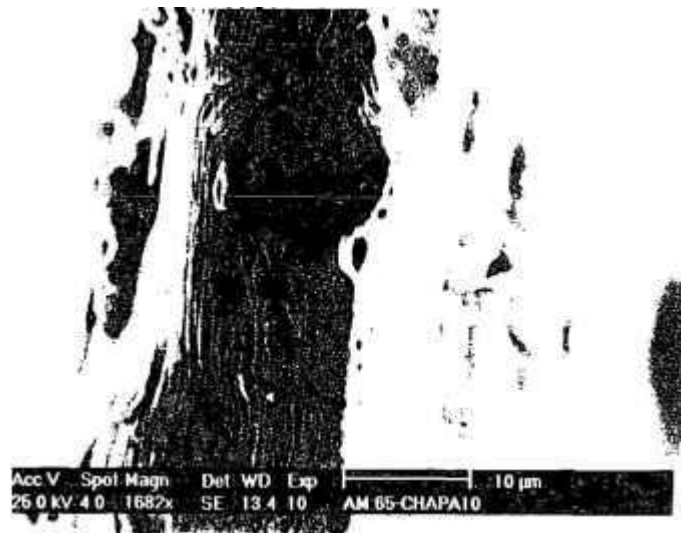


FIGURA III.46 - Fractografia em MEV da amostra 6.

formado nos contornos [47,48].

Observando as superfícies de fratura da amostra 1 (figura III.41), vê-se perfeitamente os grãos do material, numa indicação clara de fratura intergranular. Tudo indica que a micro-adição de boro na liga é condição necessária, mas não suficiente, para ductilizar-se o  $Ni_3Al$ . Alguns autores [19] explicam o comportamento frágil das ligas de  $Ni_3Al(B)$  hipo-estequiométricas em termos da ausência de um comportamento de co-segregação, aos contornos de grão, do Ni e do B.

Nas amostras 2,3 e 5 (figuras III.42, III.43 e III.45, respectivamente) observa-se um comportamento de fratura dúctil com presença de cavidades. Nota-se claramente que a micro-adição de boro foi benéfica para o material, já que aumentou a ductilidade do  $Ni_3Al$ .

Na amostra 4 (figura III.44) observa-se um alto limite de escoamento e baixa ductilidade (5%), de modo diferente do que era esperado nesta faixa de composições. Isso ocorre devido a segregação de boretos nos contornos de grão [46,47], por consequência da alta quantidade (0,4 % peso = 1,9 % at) do elemento boro na liga, conforme já foi apresentado no item I.2.4 (veja também a figura I.18). Por outro lado, a alta quantidade de boro solubilizada no interior do grão confere alta resistência mecânica via reforço por solução sólida.

No caso da amostra 6 (figura III.46), que contém o maior teor de Ni, observa-se uma boa ductilidade (19%) na condição 200 ppm peso de boro. Nota-se claramente a cunha formada, típica de fratura dúctil.

## CONCLUSÕES

O equipamento "Chill-Block Melt Spinner" mostrou-se uma excelente via para produção de uma vasta gama de materiais solidificados rapidamente.

A espessura da tira pode ser controlada, facilmente, através da velocidade periférica da roda. Uma vez que a taxa de resfriamento varia segundo a espessura da tira, pode-se produzir materiais com diferentes taxas de resfriamento, acarretando mudanças nas características microestruturais das tiras.

A análise microestrutural e mecânica de amostras das tiras de Ni-Al permitiu verificar que:

- a) O processo de solidificação da tira inicia-se com uma alta taxa de nucleação dos cristais na região próxima à interface metal líquido-roda, ocasionando o aparecimento da zona equiaxial. Alguns desses cristais tem uma direção de crescimento mais favorável que outros, crescendo com a diminuição da temperatura. Esses cristais geram a zona colunar vista na fotomicrografia da figura III.2. Conforme observado anteriormente, o modo de crescimento desses grãos é, notadamente, dendrítico.
- b) A microestrutura da tira contendo 68,0 % at Ni apresenta grãos contendo lamelas de martensita em toda a sua extensão. Essas lamelas foram caracterizadas como a fase metaestável martensítica  $\beta'$ -NiAl, em conformidade com o trabalho de Enami et al [23].
- c) A microestrutura das tiras contendo entre 71,9 e 73,0 % at Ni, é caracterizada por uma estrutura dúplex  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al +  $\beta'$ -NiAl (martensita). Observa-se uma parcial ausência de contornos de domínios ordenados (CDO's) nas amostras analisadas. Aparentemente, as regiões de largos domínios observados, são resultado de um processo de ordenação direta da fase  $\gamma'$  à

partir do líquido.

- d) A microestrutura das tiras contendo entre 74,5 e 78,8 % at Ni, é caracterizada, basicamente, por uma distribuição bimodal de domínios ordenados (DO's) finos nas regiões centrais e mais grosseiros nas regiões periféricas do grão. A ocorrência dessa característica pode ser explicada em termos de um diagrama de fases metaestável, conforme proposto por Nourbakhsh e Chen [33]. Assim, os primeiros núcleos a crescer são da fase  $\gamma$ -Ni(Al) desordenada que, com o prosseguimento da solidificação, se enriquecem cada vez mais em Al. Deste modo, as regiões mais ricas em Al ordenam-se em temperaturas superiores que as regiões ricas em Ni. Como o resfriamento é muito rápido essas regiões têm pouco tempo para crescer antes que temperaturas maiores sejam alcançadas. Assim, observam-se largos domínios naquelas regiões mais ricas em Al e finos domínios nas regiões mais ricas em Ni.
- e) A microestrutura das tiras contendo entre 83,6 e 88,9 % at Ni, é caracterizada por grãos da fase desordenada  $\gamma$ -Ni(Al).
- f) Aparentemente, as divergências observadas entre vários autores na microestrutura dos aluminetos de níquel solidificados rapidamente está relacionada com variações na taxa de resfriamento imposta.
- g) O grau de ordem da fase  $Ni_3Al$  nas ligas solidificadas rapidamente, conforme elaboradas no presente trabalho, tende a diminuir com o aumento do teor de Ni, a partir da composição eutética. Nota-se que esse fenômeno está associado à uma parcial desordem acarretada pelo procedimento de ordenação sequencial (no decorrer do resfriamento, após a solidificação) característico das regiões centrais dos grãos nas ligas hiper-eutéticas.
- h) Tanto a resistência mecânica (limite de escoamento à 0,2 %)

como a ductilidade (alongamento plástico) apresentam um valor máximo em cerca de 76 % at Ni. Essa característica é observada nas ligas com 0,02 e 0,2 % peso B, confirmando as observações de outros autores, como Liu et al [20], Huang et al [29] e Cahn et al [31].

- i) O efeito do boro sobre a ductilidade e a resistência mecânica das ligas de Ni-Al (72-90 % at Ni) mostra-se pronunciado. Obteve-se uma ductilidade de cerca de 25 % em teores de B entre 0,02 e 0,2 % peso, para a liga com cerca de 76 % at Ni. Também a resistência mecânica aumentou com o aumento no teor de boro: foi obtido um aumento de cerca de 22 % no limite de escoamento para um acréscimo no teor de B de 0,02 para 0,2 % peso, entre 72 e 80 % at Ni. Isso demonstra o efeito endurecedor do B na fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. A adição de 0,4 % peso B provoca fragilização das tiras, muito provavelmente, por segregação de boretos frágeis nos contornos de grão, conforme também observado por Huang et al [29].

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- a) Adicionar outros elementos de liga, à composição de melhor resistência e ductilidade ( $\cong 76 \%$ ), para verificação dos efeitos na microestrutura e propriedades mecânicas.
- b) Aprofundar a análise de amostras das tiras com composição onde não se observaram contornos de domínios (CDO's).
- c) Utilizar as tiras para reforço em ligas estruturais (compósitos).
- d) Triturar, selecionar e compactar as tiras para produção de amostras por metalurgia do pó.
- e) Verificar o efeito da temperatura sobre a resistência e a ductilidade das tiras de Ni-Al-B, na condição como fabricadas.
- f) Estudar, sob microscópio eletrônico de transmissão, o efeito do tratamento térmico sobre a reversão do quadro metaestável das tiras produzidas.
- g) Aplicar o processo para produção rápida de materiais, a fim de verificar suas potencialidades para determinados usos (sondagem).
- h) Modificar a composição da roda, de aço para cobre endurecido, a fim de verificar-se mais este parâmetro de processo.
- h) Entre outras inúmeras atividades...

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - P. Duwez and R.H. Willens, Trans. Metall. Soc. AIME 227 (1963), p.362.
- 2 - T.R. Anantharaman e C. Suryanarayana no "RAPIDLY SOLIDIFIED MATERIALS", Trans Tech Publications, EUA, 1987.
- 3 - W. Kurz e D.J. Fisher, "FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION", Trans Tech Publications, EUA, 1984.
- 4 - H. Jones, Mat. Sci. Engineering 65 (1984), p.145.
- 5 - L.E. Collins, Can. Metall. Quartely 25 (1986), No. 1, p.59.
- 5 - W.J. Boettinger, Mat. Sci. and Engineering 98 (1988), p. 123.
- 6 - E.J. Kubel Jr., Metal Progress 61 (1986), p. 61.
- 7 - H. Jones, J. of Mat. Science 19 (1984), p.1043.
- 8 - R.B. Pond, U.S. Patent No. 2, 825, p. 108 (4/março/1958).
- 9 - A.G. Gillen e B. Cantor, Acta Metall. 33 (1985), p.1813.
- 10 - W.T. Kim e B. Cantor, Scr. Metall. Materialia 24 (1990), p.633.
- 11 - N. El-Mahallawy, "MODELING OF CASTING AND WELDING PROCESSES IV", Ed. A.F. Giamei e G.J. Abbaschian, The Minerals, Metals & Materials Society, R.U., 1988.
- 12 - G.-X. Wang e E.F. Matthys, Mat. Sci. Engineering A136 (1991), p. 85.
- 13 - L. Gránásy, Mat. Sci. Engineering A123 (1990), p. L5.
- 14 - J.H. Vincent, H.A. Davies e J.G. Herbertson in "CONTINUOUS CASTING OF NEAR NET SHAPE MATERIALS", American Society for Metals, EUA, 1981, p. 103.
- 15 - I.E. Locci, R.D. Noebe, J.A. Moser, D.S. Lee e M. Nathal, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 133 (1989), p. 639.
- 16 - D. Ma e P.R. Sahm, Acta Metall. Mater. 40 (1992), p. 251.
- 17 - A.I. Taub, K.-M. Chang e S.-C. Huang, U.S. Patent 4.743.316, (10/maio/1988).
- 18 - K. Aoki e O. Izumi, J. Japan. Inst. Met. 43 (1979), p.1190.
- 19 - C.T. Liu e J.O. Stigler, Science 226 (1984), p. 636.

- 20 - C.T. Liu, C.L. White e J.A. Horton, Acta Metall 33 (1985), p.213.
- 21 - K. Aoki e O. Izumi, J. Mater. Sci. 14 (1979), p. 1800.
- 22 - J. Gros, S.H.-Thibault e J.C. Joud, J. Mater. Sci. 24 (1989), p. 2987.
- 23 - K. Enami, S. Nenno e K. Shimizu, Trans JIM 14 (1973), p.161.
- 24 - L.E. Tanner, A.R. Pelton, G. VanTendeloo, D. Schryvers, M.E. Wall, Scri. Metal. Mater. 24 (1990), p. 1731.
- 25 - B.D. Cullity, "ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION", Addison-Wesley Publishing Co., EUA, 1967.
- 26 - I. Baker, F.S. Ichishita, V.A. Surprenant e E.M. Schulson, Metallography 17 (1984), p.299.
- 27 - I. Baker, J.A. Horton e E.M. Schulson, Metallography 19 (1986), p.63.
- 28 - J.A. Horton e C.T. Liu, Acta Metall 33 (1985), p. 2191.
- 29 - S.C. Huang, K.-M. Chang e A.I. Taub no "RAPIDLY SOLIDIFIED MATERIALS", eds. P.W. Lee e R.S. Carbonara, American Society for Metals, EUA, 1986, p.255.
- 30 - idem 29, p.297.
- 31 - R.W. Cahn, P.A. Siemers, J.E. Geiger e P. Bardhan, Acta Metall 35 (1987), p.2737.
- 32 - R.W. Cahn, P.A. Siemers e E.L. Hall, Acta Metall 35 (1987), p.2753.
- 33 - S. Nourbakhsh e P. Chen, Acta Metall. 37 (1989), p.1573.
- 34 - C.L. Briant e A.I. Taub, Acta Metall. 36 (1988), p.2761.
- 35 - C.C. Koch, J.A. Horton, C.T. Liu, O.B. Cavin e J.O. Scarbrough, "RAPID SOLIDIFICATION PROCESSING III", ed. R. Mehrabian, v. 264, National Bureau of Standards, EUA, 1983.
- 36 - A. Choudhary, C.L. White e C.R. Brooks, Sci. Metall 20 (1986), p. 1061.
- 37 - C.C. Koch, Int. Mat. Reviews 33 (1988), p.201.
- 38 - S.C. Huang, C.L. Briant, K.-M. Chang, A.I. Taub e E.L. Hall, J. Mater. Research 1 (1986), p.60.
- 39 - Manual do Equipamento "Forno de Rádio-Frequência POLITRON", sem código.

- 40 - R.W. Jech, T.J. Moore, T.K. Glasgow e N.W. Orth, J. Metals, Abril (1984), p.41.
- 41 - G. Carro e W.F. Flanagan, Scr. Metall. 22 (1988), p.903.
- 42 - A. Ohno, "SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS", trad. P.S. Pontes e N.L. Cupini, Livr. Ciência e Tecnol. Editora LTDA, 1984.
- 43 - P. Adeva, J.L. González-Carrasco e M. Aballe, Acta Metall. Mater. 38 (1990), p. 643.
- 44 - J.A. Horton, C.T. Liu e M.L. Santella, Metall. Trans. 18A (1987), p. 1265.
- 45 - T. Takasugi e O. Izumi, Acta Metall. 33 (1985), p. 1247.
- 46 - idem 44, p.1259.
- 47 - A.I. Taub, S.C. Huang e K.M. Chang, Metall Trans. 15A (1984), p. 399.
- 48 - S. Shenhua, Y. Zhexi, X. Tingdong e Y. ZongSen, Scri. Metall. Mater. 24 (1990), p.1857.